

Optische und elektronische Eigenschaften von halbleitenden Nanopartikeln

Von der Fakultät für Physik der Universität Duisburg–Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften genehmigte

Dissertation

von

Andreas Gondorf

geboren in Beuthen

Referent: Prof. Dr. Axel Lorke

Korreferent: Prof. Dr. Thomas Heinzel

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Oktober 2011

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die elektronischen Eigenschaften halbleitender Nanopartikel untersucht.

Es wird die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Submonolage von Silizium-Nanopartikeln, die in eine Si_3N_4 -Matrix eingebettet sind, berechnet und mit experimentellen Daten von Cho *et al.* verglichen. Dabei wird untersucht, ob Quantisierungseffekte wie die Coulomb-Blockade auch in den U-I-Kennlinien eines Systems, das aus vielen Partikeln besteht, zu erwarten sind.

Mit Hilfe von Reflexionsmessungen werden Silizium- und Germanium-Nanopartikel, die zu Presslingen kompaktiert wurden, untersucht. Dabei geht es darum die Ladungsträgerdichte in den Partikel zu bestimmen und zu untersuchen wie sich die Core-Shell-Struktur der Partikel (Ge/Si-Kern und eine Hülle aus Germaniumoxid bzw. Siliziumoxid) auf die Reflexionsspektren auswirkt. Des Weiteren wird der Einfluss von Dotierung auf die Eigenschaften der Partikel untersucht.

Mit optischer Spektroskopie und Magneto-Transport-Messungen werden dünne Schichten aus zum Teil versinterten Indiumzinnoxid-Nanopartikeln (ITO-Nanopartikeln) untersucht. In optischer Spektroskopie wird die Dielektrizitätsfunktion der Partikel im Hochfrequenzbereich und daraus Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit bestimmt. Magneto-Transport-Messungen ermöglichen es die Hall-Spannung und die makroskopische Leitfähigkeit zu bestimmen. Aus diesen Messungen (unter Berücksichtigung theoretisch hergeleiteter Korrekturfaktoren [Kharitonov2008]) lässt sich ebenfalls die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit bestimmen. Die Kombination beider Messmethoden erlaubt einen Einblick in die elektronische Struktur dieses Systems.

Schichten aus ITO-Nanopartikeln haben zudem die Eigenschaft, dass sobald ein Magnetfeld senkrecht zur Stromrichtung angelegt wird, sich deren spezifischer Widerstand verringert. Man spricht vom negativen transversalen Magnetowiderstand. Die Messergebnisse werden mit der Theorie der schwachen Lokalisierung in granularen Systemen erklärt. Dabei zeigt sich allerdings für die Dephasierungszeit τ_H aufgrund des Magnetfeldes eine andere als von der Theorie vorhergesagte Abhängigkeit (Experiment: $1/\tau_H \propto H^{1,6}$, Theorie: $1/\tau_H \propto H^2$). Ergänzend zu diesen Messungen wird nanoporöses Gold (NPG) untersucht. Das NPG zeigt auch einen Magnetowiderstand, dieser ist jedoch positiv (der Widerstand steigt mit zunehmendem Magnetfeld). Die Ergebnisse lassen sich gut mit der Fuchs-Sondheimer-Theorie erklären, obwohl diese für dünne, nicht poröse Metallschichten aufgestellt wurde. Es kann die Magnetfeldabhängigkeit des Magnetowiderstandes und die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger ermittelt werden.

Abstract

In the present thesis, the electronic properties of semiconducting nanoparticles are investigated.

The I-V-characteristics of a submonolayer of silicon nanoparticles, embedded in a Si_3N_4 -matrix are calculated. The calculated results are compared to those found experimentally by Cho *et al.* It is investigated whether quantization effects, like the Coulomb blockade, can also be observed in systems, which contain many particles.

Compacted silicon and germanium nanoparticle powders are analyzed by reflection measurements. The goal is to determine the carrier density and to find how the core-shell-structure (Ge/Si core and Ge/Si oxide shell) affects the reflection spectra. Furthermore, the influence of doping on the properties of the nanoparticles is investigated.

Optical spectroscopy and magneto-transport measurements are performed on thin films, consisting of indium tin oxide nanoparticles (ITO nanoparticles). In optical spectroscopy the dielectric function in the high frequency region is determined. With the known dielectric function the charge carrier concentration as well as the mobility can be calculated. With magneto-transport measurements it is possible to measure the Hall voltage and the macroscopic conductivity. By taking into account the theoretically derived correction factor [Kharitonov2008] the carrier density and macroscopic mobility can be determined. Thus, the combination of the two measurement methods allows an insight into the electronic structure of this system.

Additionally, layers consisting of ITO nanoparticles exhibit a decreasing resistivity when a magnetic field is applied perpendicular to the current orientation. This effect is called negative transverse magnetoresistance. The experimental results can be explained by the weak localization theory of granular systems. For the dephasing time τ_H , however, we find a different dependence on the magnetic field than predicted by theory (experiment: $1/\tau_H \propto H^{1,6}$, theory: $1/\tau_H \propto H^2$). For comparison, the magneto-transport properties of nanoporous gold (NPG), a second nanostructured system, have been investigated. In this system, however, the magnetoresistance is positive (the resistance rises with an increasing magnetic field). The results can be explained by the Fuchs-Sondheimer theory, even though it was developed for non porous thin metal layers. The dependence of the magnetoresistance on the magnetic field as well as the mean free path are determined.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Nanopartikel	5
2.1.1	Arten von Nanopartikeln	5
2.1.1.1	Metall-Nanopartikel	5
2.1.1.2	Halbleiter-Nanopartikel	6
2.1.1.3	Core-Shell-Nanopartikel	6
2.1.2	Herstellung von Nanopartikeln	7
2.1.2.1	Mahlprozesse	7
2.1.2.2	Gasphasenprozesse	8
2.1.2.3	Nasschemische Synthese	9
2.1.2.4	Funktionalisierung von Nanopartikeln	10
2.2	Das Drude Modell des freien Elektronengases	10
2.2.1	Metallischer Transport in Magnetfeldern	12
2.2.2	Hall-Effekt	12
2.3	Hall-Effekt in nanogranularen Systemen: Kharitonov-Efetov-Modell	14
2.4	Magnetowiderstand	16
2.4.1	Positiver Magnetowiderstand	16
2.4.2	Negativer Magnetowiderstand	18
2.5	Coulomb-Blockade in Quantenpunkten und Nanopartikeln	20
3	Strom-Spannungs-Charakteristik von Silizium-Nanopartikel-Submonolagen	24
3.1	Energie der Zustände	25
3.2	Tunnelraten und Besetzungswahrscheinlichkeiten	26
3.3	Strom-Spannungs-Charakteristik	28
3.4	Vergleich mit experimentellen Daten	32
4	Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit halbleitender Nanopartikel	34
4.1	ITO-Nanopartikel	34
4.1.1	Optische Charakterisierung	36
4.1.1.1	Schichtdicke und Füllfaktor	36
4.1.1.2	Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit	38
4.1.2	Elektrische Charakterisierung - Hall-Messung	39
4.1.3	Vergleich der Messungen	41
4.1.4	Einfluss von Luft auf die Eigenschaften der Schichten	43

4.2	Silizium- und Germanium-Nanopartikel	48
4.2.1	Kompaktierte Nanopartikel	48
4.2.2	Charakterisierung	51
4.2.3	FIB-strukturierte Proben	56
5	Magnetowiderstand in nanoporösen Systemen	59
5.1	Messaufbau	59
5.2	ITO-Nanopartikel-Schichten	60
5.2.1	Probenpräparation	61
5.2.2	Messergebnisse	62
5.3	Nanoporöse Goldschichten	70
6	Zusammenfassung und Ausblick	77
7	Anhang	80
7.1	Eigene Veröffentlichungen	80
7.2	Literaturverzeichnis	81
7.3	Danksagung	87

1 Einleitung

Die Entwicklung innovativer Produkte ist ausschlaggebend für den Wohlstand einer jeden modernen Gesellschaft. Eine Möglichkeit Produkte mit neuen oder verbesserten Eigenschaften herzustellen, ist altbekannte durch verbesserte Materialien zu ersetzen. Insbesondere innerhalb der Halbleiterindustrie ist die fortwährende Miniaturisierung in Speicher- und Prozessorbausteinen nur durch die Verwendung verbesserter Materialien möglich: beispielhaft sei die Ersetzung von SiO_2 durch HfO_2 als „high-k“ Gateoxid zu nennen. Es ist aber auch denkbar das Materialsystem beizubehalten und durch Reduzierung der Strukturgröße die Eigenschaften zu verändern bzw. die Einsatzmöglichkeiten zu erhöhen. Dies könnte eine Alternative zum Wechsel zu seltenen oder teuren Materialien (z.B. seltene Erden) darstellen. Ein Beispiel für das Herbeiführen neuer Eigenschaften durch die Reduzierung der Größe ist der Übergang vom Volumenmaterial zu Nanopartikeln. Die Eigenschaften von Nanopartikeln unterscheiden sich von denen des Volumenmaterials, und aufgrund ihrer Größe sind sie flexibler einsetzbar. Der Einsatz von Nanopartikeln bietet die Möglichkeit, durch Variation der Partikelgröße, jedoch ohne das Material zu ändern, optische und elektronische Eigenschaften gezielt an die Anforderungen in der Anwendung anzupassen. Um die großen Möglichkeiten, die Nanopartikel bieten, nutzen zu können, müssen die physikalischen Eigenschaften im Übergangsgebiet zwischen Volumenmaterial und atomaren Systemen erforscht werden. Diese Untersuchungen vertiefen das Verständnis der Physik in Festkörpern und bilden die Grundlage für die Entwicklung neuer Produkte.

Bei Partikeln, die kleiner als ein 100 nm sind, spricht man von Nanopartikeln. Bei ihnen ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen deutlich größer als bei Volumenmaterialien, so dass Oberflächeneffekte viel stärker zum Tragen kommen. Reduziert man die Größe noch stärker und erreicht Partikelgrößen im Bereich einiger Nanometer, treten Quanteneffekte wie z.B. das Quantum Confinement auf. Bei Nanopartikeln tritt Quantum Confinement auf, wenn der Partikelradius R ähnlich groß wie der Exziton-Bohr-Radius a_B des entsprechenden Volumenmaterials ist. Dabei unterscheidet man zwischen Schwachem Confinement ($R > a_B$), moderatem Confinement ($R \approx a_B$) und starkem Confinement ($R < a_B$) [Yoffe1993]. Bei Halbleiter-Nanopartikeln führt das zu zwei Effekten. Erstens: die kontinuierlichen Zustände im Leitungs- und Valenzband werden diskretisiert. Zweitens: der energetische Abstand ΔE des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten Zustandes erhöht sich mit abnehmender Partikelgröße. Mit dem letztgenannten Effekt lassen sich die optischen Materialeigenschaften maßschneidern ohne das Material

zu wechseln. Einzig durch das Einstellen der Partikelgröße ist es möglich die Energie festzulegen, ab der Absorption von Photonen durch Interbandübergänge stattfindet. Es sind vor allem zwei Motive, die die Erforschung von Nanopartikeln reizvoll machen: fundamentales Verständnis der physikalischen Zusammenhänge (welche Effekte treten im Übergangsbereich zwischen Volumenmaterial und atomaren Zuständen auf und wie lassen sich diese Effekte beschreiben) und der technologische Fortschritt durch die Entwicklung neuer Bauelemente. Aus diesen Gründen nimmt die Erforschung von Nanopartikeln und Quantenpunkten seit ihrem Beginn in den 80er Jahren stets zu.

Es sind aber nicht nur die Eigenschaften einzelner Partikel interessant, sondern auch die von porösen Systemen, die aus solchen Partikeln bestehen. Der elektrische Transport in diesen Systemen wird durch das Zusammenspiel der elektronischen Eigenschaften innerhalb der Partikel und die Eigenschaften der Partikel-Partikel-Grenzflächen bestimmt. Solche Systeme entstehen, wenn man Suspensionen, die Partikel enthalten, auf Substrate aufbringt und trocknen lässt. Da solche Suspensionen als Tinten benutzt werden können, ist prinzipiell der Einsatz im Bereich der „printed electronics“ möglich. Dabei ist das Ziel große Stückzahlen elektronischer Bauelemente möglichst preiswert herzustellen.

In dieser Arbeit werden nanoporöse Schichten und Presslinge, die aus Nanopartikeln hergestellt wurden, untersucht. Dabei richtet sich das Augenmerk auf elektronische und optische Eigenschaften, wie Ladungsträgerkonzentration, Beweglichkeit und dielektrische Funktion. Diese Eigenschaften bestimmen die Leitfähigkeit dieser Materialien und sind somit entscheidend dafür, ob und wie Nanomaterialien in zukünftigen optoelektronischen Bauteilen eingesetzt werden können. Die Fragestellungen, die in dieser Arbeit beantwortet werden sollen, lauten dabei: Inwiefern lassen sich Modelle für den elektrischen Transport, die für Volumenmaterialien aufgestellt wurden, auf nanoporöse Systeme anwenden. Können diese Modelle übernommen, bzw. ergänzt und angepasst werden oder braucht es komplett neuer Ansätze, um solche Systeme zu beschreiben.

Bei der Messung dieser Eigenschaften kommen sowohl optische als auch elektrische Charakterisierungsmethoden zum Einsatz. Mit optischen Messungen (Reflexion und Transmission) lässt sich die Ladungsträgerkonzentration aus der energetischen Lage der Plasmafrequenz bestimmen. Aus dem Verlauf der Reflexion bzw. Transmission im Bereich dieser Resonanz kann man Rückschlüsse auf die An- bzw. Abwesenheit einer Rückstellkraft ziehen. Im Falle nanopartikulärer Systeme kann man somit feststellen wie stark La-

dungsträger innerhalb einzelner Nanopartikel gebunden sind. Aus dem Verlauf der Transmission im und um den energetischen Bereich der Plasmafrequenz kann außer der Ladungsträgerkonzentration auch die Beweglichkeit der Ladungsträger innerhalb der Partikel bestimmt werden. In elektrischen Messungen (Messung der Hallspannung und der Leitfähigkeit) lässt sich ebenfalls die Ladungsträgerkonzentration n und Beweglichkeit μ bestimmen. Da die in dieser Arbeit untersuchten Proben jedoch sehr kleine Beweglichkeiten aufweisen ($< 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei Partikel-Schichten aus Indium-Zinnoxid (ITO)), ergibt sich bei den hier verwendeten Hallbargeometrien ein Verhältnis von Längs- zu Querspannung von $> 10^6$. Kleinste Versetzungen der Abgriffe der Querspannung führen dazu, dass ein Teil der Längsspannung gemessen wird und das Signal der Hallspannung überlagert. Bei der Bestimmung der Querspannung war es daher notwendig das Magnetfeld zwischen +1T und -1T hin und her zu schalten. Durch die Mittelung einer Vielzahl von Messpunkten konnte das Rauschen minimiert werden. Auch der in der Querspannung, durch den Versatz der Abgriffe entstehende, Anteil an Längsspannung konnte von der Hallspannung getrennt werden.

Mit optischen Messungen lassen sich die Eigenschaften innerhalb der Partikel, mit elektrischen Messungen die des Gesamtsystems bestimmen, so dass sich diese beiden Messmethoden sehr gut ergänzen. Aus dem Vergleich der aus optischen und elektrischen Messungen gewonnenen Werte für n und μ lassen sich Rückschlüsse auf elektrische Transportmechanismen in nanoporösen Systemen ziehen.

Eine weitere für nanoporöse Materialien typische Eigenschaft, die in dieser Arbeit behandelt wird, ist der transversale Magnetowiderstand. Unter transversalem Magnetowiderstand versteht man die Änderung des Längswiderstandes bei senkrecht zur Stromrichtung angelegtem Magnetfeld. Dabei werden zwei Strukturen untersucht und verglichen: Schichten aus ITO-Nanopartikeln und nanoporöses Gold. Beide Materialien verhalten sich metallisch und beide haben eine nanoporöse Struktur. Die Herstellung der beiden Materialsysteme ist jedoch grundsätzlich unterschiedlich. Die ITO-Schicht wurde in einem Bottom-Up-Verfahren durch Kompaktierung von Nanopartikeln hergestellt. Das nanoporöse Gold dagegen erhält man mit einem Top-Down-Verfahren durch Herausätzen von Silber aus einer Gold-Silber-Legierung. Es zeigen sich grundsätzlich verschiedene Effekte: negativer Magnetowiderstand bei ITO-Nanopartikeln und positiver Magnetowiderstand bei nanoporösem Gold. Der negative Magnetowiderstand in den ITO-Schichten ist auf schwache Lokalisierung zurückzuführen. Die Messergebnisse stimmen gut mit der Theorie überein und bestätigen experimentelle Ergebnisse die an anderen Systemen gewonnen wurden. Der positive Magnetowiderstand von nanoporösem Gold

ist dagegen auf die erhöhte Streuwahrscheinlichkeit der, durch das Magnetfeld abgelenkten, Elektronen zurückzuführen. Obwohl es verschiedene theoretische Ansätze zur Beschreibung des positiven Magnetowiderstandes in mesoskopischen Systemen gibt, lassen sich die Messergebnisse nur unzureichend theoretisch erklären. Neue theoretische Ansätze sind Gegenstand aktueller Forschung - zur Zeit ist jedoch keine Theorie vorhanden, die den Magnetotransport in solchen Systemen ausreichend gut beschreiben kann.

Im Einzelnen ist die Arbeit folgendermaßen gegliedert:

- Im zweiten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erläutert. Dabei wird ein Überblick über die Arten und die Herstellung von Nanopartikeln gegeben und die Grundlagen des elektrischen - und des Magnetotransports in nanopartikulären Systemen beschrieben.
- Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem Transport durch einzelne Nanopartikel. Dabei wird zunächst der Transport durch ein Nanopartikel berechnet und dann, unter Berücksichtigung der Größenverteilung der Partikel, die U-I-Kennlinie einer Partikel-Submonolage simuliert.
- In Kapitel 4 wird die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit in Silizium-, Germanium- und ITO-Nanopartikeln untersucht. Dabei werden optische und elektrische Messmethoden angewandt und die Ergebnisse, die mit den beiden Methoden gewonnen wurden, verglichen und diskutiert.
- Kapitel 5 geht auf den Magnetowiderstand nanopartikulärer und nanoporöser Schichten ein. Dabei werden zwei Systeme untersucht und die unterschiedlichen auftretenden Effekte erklärt (negativer Magnetowiderstand bei ITO-Nanopartikeln und positiver bei nanoporösem Gold).
- Kapitel 6 fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Arbeiten.

2 Grundlagen

2.1 Nanopartikel

Partikel mit Durchmessern von 1 nm bis 100 nm werden als Nanopartikel bezeichnet. Im Gegensatz zu Quantenpunkten, die auf Substraten aufgewachsen werden, werden bei der Herstellung von Nanopartikeln keine Substrate gebraucht. Nanopartikel sind meist einkristallin und in guter Näherung sphärisch und liegen nach der Herstellung in Pulverform bzw. als Dispersionen vor.

2.1.1 Arten von Nanopartikeln

2.1.1.1 Metall-Nanopartikel eignen sich hervorragend als Katalysatoren, da bei ihnen das Verhältnis von katalytisch aktiver Oberfläche zum Volumen besonders groß ist. Die Stärke der katalytischen Reaktion ist jedoch nicht nur von der Partikelgröße, sondern auch von deren Form abhängig [Narayanan2005]. Metallische Nanopartikel können bei einer Vielzahl von Katalysen eingesetzt werden, wie z.B. Oxidationen [Shiraishi1999], Hydrierungen [Yoo2002], Querkopplungsreaktionen [Li2000], Brennstoffzellenreaktionen [Anderson2002] und Elektron-Transfer-Reaktionen [Freund1985].

Magnetische Nanopartikel sind eine Untergruppe metallischer Nanopartikel, die heutzutage intensiv erforscht wird. Sie weisen teilweise stärkere magnetische Momente als das Volumenmaterial auf [Antoniak2009]. Da sie durch äußere Magnetfelder beeinflusst werden können und kleiner als biologische Zellen sind (ca. 50 nm im Vergleich zu $10\text{ }\mu\text{m} - 100\text{ }\mu\text{m}$), eignen sich diese Nanopartikel gut für den Einsatz in der Biomedizin [Pankhurst2003]. Dort können diese Nanopartikel unter anderem für bildgebende Magnetoresonanzverfahren oder Transport von medizinischen Substanzen eingesetzt werden. Sie können auch in Zellen eingebracht werden, die dann mit Hilfe eines angelegten Magnetfeldes separiert werden.

Die optischen Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln werden maßgeblich von Streuung an den Partikeln und Oberflächenplasmonresonanzen der Partikel bestimmt und wurden für sphärische Partikel bereits 1908 von Mie berechnet [Mie1908]. Das berühmteste Beispiel für diese Eigenschaft von Metall-Nanopartikeln ist der Lycurgus-Becher aus dem vierten Jahrhundert n. Chr. In das Glas, aus dem dieser Becher hergestellt wurde, wurden Gold- und Silber-Nanopartikel eingearbeitet. Von innen beleuchtet erscheint er grün, von außen beleuchtet rot. Dieser Effekt kommt durch Lichtstreuung bei der Resonanzwellenlänge der Plasmonenanregung (bei ca. 520 nm) zustande. Die optischen Eigenschaften von Partikeln mit beliebigen Formen sind

auch heutzutage noch ein interessantes Forschungsfeld [Kelly2003] und werden mit Methoden wie der Discrete Dipole Approximation (DDA) beschrieben [Jensen1999].

2.1.1.2 Halbleiter-Nanopartikel sind besonders interessant aufgrund ihrer optischen Eigenschaften. Sie können sowohl als Emmitter als auch als Absorber eingesetzt werden. Sie können auch als Pigmente eingesetzt werden, wie z.B. TiO_2 -Nanopartikel in weißen Farben oder auch in Sonnencremes. Als Emmitter werden vor allem Partikel aus direkten Halbleitern eingesetzt. Bei Partikelgrößen < 10 nm kommt es zum Quantum-Confinement-Effect, der bewirkt, dass der energetische Abstand zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Zustand mit abnehmendem Partikeldurchmesser anwächst. Daher ist es möglich, die Wellenlänge des emittierten Lichts durch Variation der Partikelgröße einzustellen. Dies lässt sich bei Partikeln aus verschiedenen Materialien zeigen, wie z.B. bei ZnO [van Dijken2001], PbSe und PbS [Ellingson2005]. Partikel aus indirekten Halbleitern eignen sich eher als Absorber und sind damit als Ladungsträgergenerator für den Einsatz in Solarzellen denkbar. Da auch bei diesen Partikeln der Quantum-Confinement-Effect auftritt, kann die Wellenlänge bei der die Absorption einsetzt durch die Größe der Partikel eingestellt werden. Mit abnehmendem Partikeldurchmesser ändert sich der Charakter des optischen Übergangs vom indirekten zum direkten [Takagahara1992], so dass auch bei diesen Partikeln effiziente Photolumineszenz beobachtet wird [Meier2007].

2.1.1.3 Core-Shell-Nanopartikel bestehen aus einem Kern und einer Hülle, wobei Kern und Hülle aus verschiedenen Materialien bestehen. Die Herstellung von Nanopartikeln mit einer Core-Shell-Struktur hat das Ziel das Kernmaterial und damit seine Eigenschaften vor Umwelteinflüssen (wie z.B. Oxidation an Luft) zu schützen und die Quanteneffizienz zu steigern, indem nichtstrahlende Rekombinationsprozesse an Oberflächen verhindert wird. Dadurch werden z.B. an CdTe/CdSe Core-Shell Partikeln Quanteneffizienzen von bis zu 88% möglich [Osovsky2009]. Core-Shell-Nanopartikel können aber auch entstehen, wenn halbleitende Nanopartikel Luft ausgesetzt werden. In diesem Fall oxidiert die Oberfläche der Partikel und es entsteht ein aus einem Halbleiterkern und einer Isolatorhülle bestehendes Nanopartikel. Beispiele dafür sind Germanium und Silizium. Dieser Effekt ist meistens unerwünscht, da die Leitfähigkeit granularer Systeme, die aus oxidierten Nanopartikeln bestehen, Größenordnungen niedriger ist im Vergleich zu granularen Systemen aus nicht oxidierten Partikeln. Im Falle oxidierter Partikel müssen

Ladungsträger, um von einem zum anderen Partikel zu gelangen eine hoch-ohmige Siliziumoxid- bzw. Germaniumoxid-Hülle überwinden. Daher ist die Leitfähigkeit in Nanopartikeln, die aus einem relativ gut leitenden Kern und einer isolierenden Oxidhülle bestehen, gegenüber nicht oxidierten Nanopartikeln drastisch reduziert. Die Einsatzmöglichkeiten oxidierter Nanopartikel in optoelektronischen Bauteilen sind dadurch stark eingeschränkt. Dem Effekt der Oxidation kann man entgegenwirken, indem man die Nanopartikel funktionalisiert (siehe Kap. 2.1.2.4) bevor sie oxidieren bzw. nachdem man die Oxidhülle chemisch entfernt hat (z.B. mit Hilfe von Flusssäure)[Nelles2007].

2.1.2 Herstellung von Nanopartikeln

Nanopartikel können sowohl in Top-down als auch in Bottom-up Prozessen hergestellt werden. Bei einem Top-down Prozess wird ein vorgegebenes Material so bearbeitet, dass kleine Strukturen entstehen. Das bekannteste Beispiel für einen Top-down Prozess ist der Einsatz optischer Lithographie bei der Herstellung mikroelektronischer Bauteile. Dabei werden bis zu 45“ große Silizium-Wafer durch optische Lithographie und anschließende Strukturierungsschritte (wie z.B. Ätzen, Dotieren) so bearbeitet, dass Strukturen, die teilweise kleiner als 100 nm sind, entstehen. Ein Beispiel für einen Top-down Prozess, bei dem Nanopartikel hergestellt werden, ist das Mahlen von Mikropartikeln. Dieser Prozess wird im folgenden Abschnitt beschrieben. Im Gegensatz zu Top-down Prozessen werden bei der Bottom-up Methode Strukturen mit der gewünschten Größe erreicht, indem man diese aus noch kleineren Teilen aufbaut - wie beim Aufwachsen selbstorganisierter Quantenpunkte [Leonard1994]. Die gängigen Bottom-up Prozesse zur Herstellung der Nanopartikel sind Gasphasensynthese und nasschemische Herstellung (Fällung und Sol-Gel-Prozesse).

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel wurden in der Gasphasensynthese mit Hilfe eines Mikrowellenreaktors (Silizium - und Germanium-Partikel in der Arbeitsgruppe Wiggers) bzw. mit nasschemischer Fällung (Indium-Zinnoxid-Nanopartikel bei Evonik-Degussa) hergestellt. Andere Herstellungsprozesse werden der Vollständigkeit halber ebenfalls beschrieben.

2.1.2.1 Mahlprozesse

Bei Mahlkörpermøhlen werden Mahlkörper (meist Kugeln aus Wolframcarbid oder Chromstahl) und Mahlgut (Mikropartikel) bewegt. Durch Stöße untereinander wird das Mahlgut mechanisch zerkleinert. Dabei werden die Partikel so lange gemahlen bis sie die gewünschte Größe erreicht wird. Da ein Abrieb der Mahlkörper nicht vollständig zu verhindern ist, kommt es bei den

Nanopartikeln zu Verunreinigungen. Diesen Nachteil kann man bei der Herstellung von Nanopartikeln, die aus einem harten Material bestehen, vermeiden, indem man Mahlkugeln verwendet, die aus dem gleichen Material bestehen wie die Nanopartikel (z.B. bei der Herstellung von ZrO_2 -Nanopartikeln [Manivasakan2011]). Es kommt außerdem zu einer breiten Größenverteilung der Partikel, deren Form bei diesem Prozess kaum zu kontrollieren ist, so dass die Herstellung qualitativ hochwertiger Nanopartikelpulver nicht möglich ist.

2.1.2.2 Gasphasenprozesse

Bei der Herstellung von Nanopartikeln in der Gasphase werden gasförmige chemische Ausgangsstoffe in einen Reaktor eingeleitet und dort unter Energiezufuhr aufgespalten. Die dabei freigesetzten Atome verbinden sich dann zunächst zu Nukleationskeimen und im weiteren Prozessverlauf zu Nanopartikeln. Die Partikel können später im Reaktor elektrisch aufgeladen werden. Sie können außerdem durch Ablenkung im elektrischen Feld größenselektiert werden, da bei einer einfachen Ladung die Ablenkung proportional zur Masse der Partikel ist. Die Partikel werden schliesslich in Filtern aufgefangen und können in Pulverform aus dem Reaktor entnommen werden. Es gibt verschiedene Reaktortypen, die dabei eingesetzt werden:

- In einem **Flammenreaktor** werden gasförmige Ausgangsstoffe bei Temperaturen von über $1200\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Nach der Zersetzung reagieren die freigesetzten Atome mit dem in der Flamme vorkommenden Sauerstoff, so dass Keime aus Oxidverbindungen entstehen, die dann zu Nanopartikeln anwachsen. Verbrennt man im Reaktor Kohlenwasserstoffverbindungen (bei einem Überschuss von Kohlenstoff gegenüber Sauerstoff), entstehen neben CO_2 -Gas Ruß-Nanopartikel (carbon black). Flammenreaktoren werden heute großindustriell zur Herstellung von Ruß-, TiO_2 - und SiO_2 -Nanopartikeln verwendet.
- Bei der Herstellung der Nanopartikel in einem **Heißwandreaktor** wird die zur Aufspaltung der Precursorgase benötigte Energie eingebracht, indem man die Wände des Reaktors erhitzt. Sind die Precursormoleküle aufgespalten, können aus den Atomen Nanopartikel entstehen. Anders als im Flammenreaktor können bei diesem Verfahren auch nichtoxidi-sche Nanopartikel hergestellt werden.
- In einem **Mikrowellenreaktor** wird mittels eines Mikrowellenresonators Energie auf die Precursorgase übertragen. Die Precursorgase werden aufgespalten und die dabei freigesetzten Atome können zu Nukleationskeimen zusammenwachsen. Diese strömen mit den Trägergasen

weiter den Reaktor entlang und verbinden sich auf dem Weg zu Nanopartikeln.

Die in dieser Arbeit untersuchten Germanium- und Silizium-Nanopartikel wurden in einem Mikrowellenreaktor hergestellt. In Abbildung 2.1 ist dargestellt, wie Silizium-Partikel hergestellt werden (Germanium-Partikel werden analog dazu hergestellt). Der Precursor Silan (SiH_4) wird gemeinsam mit Wasserstoff und Argon in den Mikrowellenresonator eingeleitet. Unter Einwirkung der mittels Mikrowellen zugeführten Energie wird das Silan zu Silizium und Wasserstoff zersetzt. Die freien Siliziumatome bilden im Folgenden Si-Nanopartikel. Durch das Variieren von Parametern wie Druck oder eingestrahlte Energie kann die Partikelgröße, Breite der Größenverteilung und Menge der hergestellten Partikel eingestellt werden.

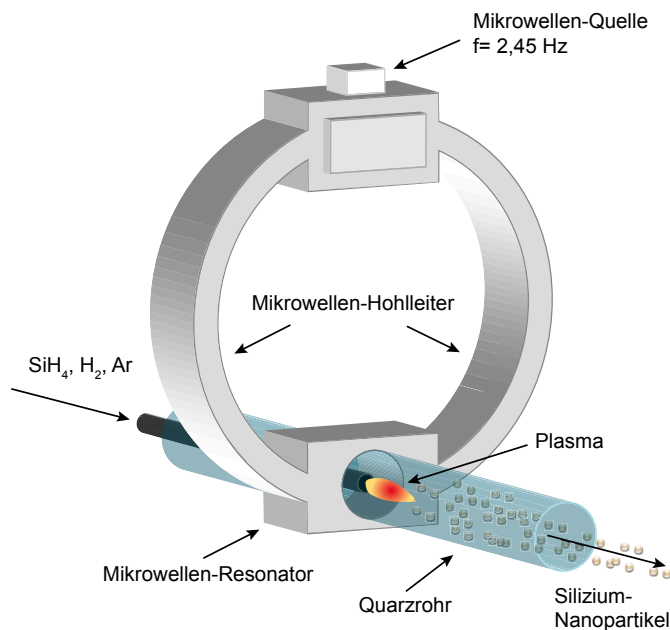


Abbildung 2.1: Herstellung von Silizium Nanopartikeln in einem Mikrowellenreaktor. Bild: Matthias Offer.

2.1.2.3 Nasschemische Synthese

Die beiden Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln mit Hilfe nasschemischer Synthese sind Fällung und Sol-Gel-Synthese.

- Durch **Fällung** von Feststoffen aus einer Lösung können Nanopartikel hergestellt werden. Um eine Fällung der Partikel zu erreichen, wird ein Fällungsreagenz zugegeben und die entstandenen Partikel abfiltriert. Partikelgröße, Größenverteilung und Kristallinität sind durch die Reaktionskinetik bestimmt. Die genannten Eigenschaften werden auch entscheidend durch Temperatur, Konzentration der miteinander reagierenden Stoffe und den pH-Wert der Lösung bestimmt.

Die in dieser Arbeit untersuchten ITO-Nanopartikel wurden von der Evonik Degussa GmbH in einem Fällungsverfahren hergestellt, dessen Einzelheiten in Kap. 4.1 beschrieben sind.

- Der **Sol-Gel-Prozess** kann in drei Grundreaktionen unterteilt werden: Hydrolyse, Kondensation und Gelierung. Zunächst entstehen aus den Ausgangsmaterialien (meist Metallalkoholate) bei der Hydrolyse unter Abspaltung von Alkoholmolekülen MOH-Gruppen. Unter Abspaltung von Wasser kondensieren diese und bilden dann Partikel - es entsteht ein Sol (als Sole oder auch Kolloide werden Teilchen bezeichnet, die in einem Dispersionsmedium fein verteilt sind). Bei der nächsten Phase bilden diese Partikel ein Netzwerk in der Lösung, so dass eine viskose Flüssigkeit entsteht - dabei spricht man von Gelierung. Indem das Gel getrocknet wird erhält man je nach Art des Prozesses Partikelpulver, poröse Schichten oder Fasern.

2.1.2.4 Funktionalisierung von Nanopartikeln

Die Funktionalisierung und Stabilisierung von Nanopartikeln findet durch gezieltes Andocken von Ligandmolekülen an die Nanopartikeloberfläche in Lösungen statt. Bei der Stabilisierung wird als Ligand eine inerte Molekülkette verwendet, die eine Agglomeration der Partikel verhindert. Hat der Ligand eine funktionelle Gruppe, spricht man von Funktionalisierung. Dabei verändert die funktionelle Gruppe, die reaktiven Eigenschaften, der sie tragenden Liganden. Diese funktionellen Gruppen dienen in den meisten Fällen zur Verhinderung der Agglomeration der Partikel durch elektrostatische Abstoßung und zur Stabilisierung der Suspension, in der sich die Partikel befinden. Als funktionelle Gruppen werden meistens Carbonsäuren, Polyethylenglycol oder Biomoleküle verwendet [Sperling2008].

2.2 Das Drude Modell des freien Elektronengases

In diesem Kapitel wird das Drude Modell des freien Elektronengases beschrieben. Die Herleitung ist an „Theoretische Festkörperphysik“ von Gerd

Czycholl [Czycholl2008] angelehnt. Das Drude Modell des freien Elektronengases wird benötigt, um mit Hilfe optischer und elektrischer Messungen die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit von Nanopartikeln zu berechnen (Kap. 4). In diesem Modell wird die elektrische Leitfähigkeit in Metallen beschrieben. Man beschreibt die N Metall-Elektronen als freie, geladene klassische Teilchen der Masse m , die sich frei im Volumen V des Metalls bewegen können. Durch Anlegen eines konstanten äußeren elektrischen Feldes \mathbf{E} werden die Elektronen beschleunigt. Für die Bewegungsgleichung gilt:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = m\dot{\mathbf{v}} = e\mathbf{E} - \frac{m}{\tau}\mathbf{v}. \quad (2.1)$$

Der Term $\frac{m}{\tau}\mathbf{v}$ stellt eine Reibungskraft dar, die auf sich bewegende Elektronen wirkt und proportional zu deren Geschwindigkeit \mathbf{v} ist. Die Lösung der Bewegungsgleichung (einer einfachen inhomogenen Differentialgleichung) setzt sich aus der speziellen Lösung der inhomogenen und der allgemeinen Lösung der homogenen Gleichung zusammen:

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 e^{-t/\tau} + \frac{e\tau}{m}\mathbf{E}. \quad (2.2)$$

Die Relaxations- bzw. Streuzeit τ kann als mittlere Zeit zwischen zwei Streuprozessen angesehen werden. Für Zeiten $t \gg \tau$ (stationärer Fall) ist

$$\mathbf{v}_0 e^{-t/\tau} \approx 0 \Rightarrow \dot{\mathbf{v}} = 0, \quad (2.3)$$

so dass für \mathbf{v} gilt:

$$\mathbf{v} = \frac{e\tau}{m}\mathbf{E} \quad (2.4)$$

und damit für die Stromdichte \mathbf{j} :

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E}. \quad (2.5)$$

Mit dem Ohmschen Gesetz $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ ergibt sich für die Leitfähigkeit σ :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (2.6)$$

Damit ist die Leitfähigkeit direkt proportional zur Ladungsträgerkonzentration n und zur Relaxationszeit τ und umgekehrt proportional zur Elektronenmasse m .

2.2.1 Metallischer Transport in Magnetfeldern

Wird zusätzlich zum elektrischen Feld $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ ein magnetisches Feld $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ angelegt, wirkt auf die Ladungsträger zusätzlich die Lorentzkraft. Für die Bewegungsgleichung gilt:

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{e}{m}\mathbf{E} + \frac{e}{mc}\mathbf{v} \times \mathbf{B} - \frac{\mathbf{v}}{\tau} \quad (2.7)$$

bzw. in Komponentenschreibweise:

$$\dot{v}_x - \omega_c v_y + \frac{v_x}{\tau} = \frac{e}{m}E_x \quad (2.8a)$$

$$\dot{v}_y + \omega_c v_x + \frac{v_y}{\tau} = \frac{e}{m}E_y \quad (2.8b)$$

$$\dot{v}_z + \frac{v_z}{\tau} = \frac{e}{m}E_z \quad (2.8c)$$

mit der Zyklotronfrequenz $\omega_c = \frac{eB}{m}$. Die stationäre Lösung lautet:

$$\mathbf{v} = \frac{e\tau}{m} \begin{pmatrix} \frac{1}{1+\omega_c^2\tau^2} & \frac{\omega_c\tau}{1+\omega_c^2\tau^2} & 0 \\ -\frac{\omega_c\tau}{1+\omega_c^2\tau^2} & \frac{1}{1+\omega_c^2\tau^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{E}. \quad (2.9)$$

Für die Stromdichte folgt:

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v} = \underline{\underline{\sigma}}\mathbf{E} \quad (2.10)$$

mit dem Leitfähigkeitstensor $\underline{\underline{\sigma}}$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{ne^2\tau}{m} \begin{pmatrix} \frac{1}{1+\omega_c^2\tau^2} & \frac{\omega_c\tau}{1+\omega_c^2\tau^2} & 0 \\ -\frac{\omega_c\tau}{1+\omega_c^2\tau^2} & \frac{1}{1+\omega_c^2\tau^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Bei $B = 0$ vereinfacht sich Gl. 2.11 zu Gl.2.5.

2.2.2 Hall-Effekt

Der Hall-Effekt ergibt sich aus den oben genannten Gleichungen für eine Leiterbahn der Länge L , Breite W und Dicke D bei einem elektrischen Feld $\mathbf{E} = E_x$ und einem Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ (Abb. 2.3). Auf die Elektronen, die sich mit der Geschwindigkeit v_x bewegen wirkt die Lorentzkraft $F_L = ev_x B$. Die Ladungsträger werden in y-Richtung abgelenkt, wodurch sich ein elektrisches Feld bildet, das im stationären Fall die Lorentzkraft kompensiert. Es ergibt sich:

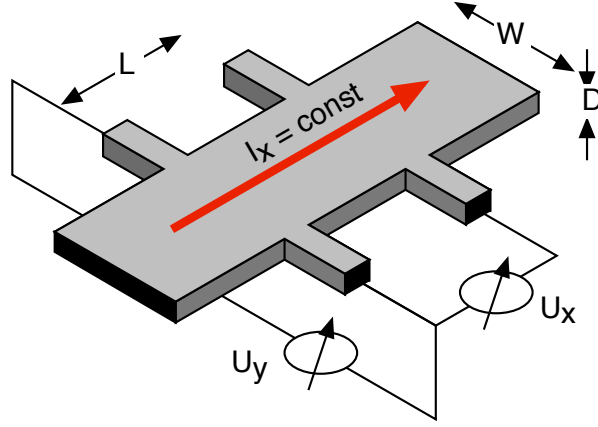


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Hall-Messung an einer Hallbar (Abb. [LorkeSkript])

$$E_y = v_x B = \frac{j_x B}{ne} = \frac{IB}{ne \cdot WD} = \frac{U_y}{D} = \frac{U_H}{D} \quad (2.12)$$

Für die sich hieraus ergebende Hall-Spannung U_H gilt:

$$U_H = R_H \frac{IB}{D} \quad (2.13)$$

mit dem Hall-Koeffizienten R_H

$$R_H = \frac{1}{ne}. \quad (2.14)$$

Mit dem Hall-Effekt lässt sich also durch eine einfache Messung der Querspannung bei angelegtem Magnetfeld die Ladungsträgerkonzentration n bestimmen. Um die einzelnen Komponenten der spezifischen Leitfähigkeit bzw. des spezifischen Widerstandes zu erhalten, wird zunächst aus Gl. 2.12 die Stromdichte ermittelt:

$$j_x = \frac{neE_y}{B} = \frac{E_y}{R_H B}, \quad (2.15)$$

so dass gilt:

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{R_H B} = \frac{ne}{B}. \quad (2.16)$$

Dieses Ergebnis erhält man auch aus Gl. 2.11 für den Grenzfall $\omega_c \tau \ll 1$. Für diesen Grenzfall folgt auch $\sigma_{xx} = 0$ und $\rho_{xx} = 0$, d.h. dass sowohl

die diagonale Leitfähigkeit als auch der diagonale Widerstand verschwinden. Den spezifischen Widerstand erhält man im Magnetfeld durch Inversion des Leitfähigkeitstensors:

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad (2.17)$$

$$\rho_{xy} = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}. \quad (2.18)$$

Bei endlichem τ ergibt sich jedoch:

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_0(1 + \omega_c^2 \tau^2)^2}{(1 + \omega_c^2 \tau^2) \cdot (\sigma_0^2 + \sigma_0^2 \omega_c^2 \tau^2)} = \frac{1}{\sigma_0}, \quad (2.19)$$

mit der Drude-Leitfähigkeit $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$. Somit ist der longitudinale Widerstand unabhängig vom Magnetfeld, d.h. es gibt keinen Magnetowiderstand. Dies steht im Widerspruch zu experimentellen Beobachtungen (siehe Kap. 2.4 und 5).

2.3 Hall-Effekt in nanogranularen Systemen: Kharitonov-Efetov-Modell

Dieses Kapitel fasst die von Kharitonov und Efetov verfasste Arbeit [Phys. Rev. B **77** 045116 (2008)] zusammen, die sich mit dem Hall-Effekt in einem System regelmäßig angeordneter leitender Partikel beschäftigt. In einem solchen Gitter aus dicht gepackten leitenden Nanopartikeln kann die Leitfähigkeit des Gesamtsystems in die Leitfähigkeit innerhalb einzelner Partikel G_0 und die Leitfähigkeit zwischen benachbarten Partikeln G_T unterteilt werden. Ein granulares System wird dann als guter Leiter bezeichnet, wenn $G_T = (2e^2/\hbar) \cdot g_T$ groß, d.h. wenn $g_T \gg 1$ ist. Im Vergleich zu anderen gut leitenden ungeordneten Systemen, wie z.B. den homogen ungeordneten Metallen (HDMs), bringt die Granularität des hier betrachteten Systems einen neuen physikalischen Aspekt. In einem System mit ausgeprägter Granularität muss ein Elektron ein Nanopartikel mehrmals durchqueren bis es in ein benachbartes Nanopartikel tunneln kann. Analytisch kann dies dadurch beschrieben werden, dass die Tunnelleitfähigkeit G_T viel kleiner als die Leitfähigkeit innerhalb einzelner Partikel ist $G_T \ll G_0 = (2e^2/\hbar)g_0$ oder äquivalent, dass die Tunnelrate Γ viel kleiner als E_{Th}/\hbar ist. Dabei ist E_{Th} die Thouless-Energie eines Nanopartikels. In einem solchen System kann für ausreichend hohe Temperaturen sowohl die Coulomb-Wechselwirkung als auch die schwache Lokalisierung vernachlässigt werden. Für $g_T/g_0 \ll 1$ wird der

Längswiderstand $\rho_{xx} = 1/\sigma_{xx}$ durch die Tunnelwiderstände zwischen den Partikeln bestimmt, so dass für die Längsleitfähigkeit gilt:

$$\sigma_{xx} = G_T a^{2-d} \quad (2.20)$$

mit dem Partikeldurchmesser a und der Dimension d des, aus den Nanopartikeln aufgebauten, Gitters. Die klassisch verbotenen Bereiche der Tunnelkontakte sind in dem hier betrachteten System (siehe Abb. 2.3) vernachlässigbar klein und tragen daher nicht zum Hall-Transport bei. Die Hall-Leitfähigkeit wird durch die Ablenkung der Ladungsträger durch die Lorentzkraft innerhalb der Partikel verursacht und ergibt sich für $g_T/g_0 \ll 1$ zu:

$$\sigma_{xy} = G_T^2 R_H a^{2-d}. \quad (2.21)$$

mit dem Hallwiderstand R_H innerhalb eines Nanopartikels. Der sich aus Gl. 2.20 und 2.21 ergebende Hallwiderstand des nanopartikulären Systems:

$$\rho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2} = R_H a^{2-d}, \quad (2.22)$$

ist unabhängig von der Tunnelleitfähigkeit G_T und wird alleine durch R_H bestimmt. Für R_H gilt für den Fall symmetrischer Nanopartikel:

$$R_H = \rho_{xy}^{NP} \cdot \frac{1}{Aa}, \quad (2.23)$$

mit dem spezifischen Hallwiderstand des Nanopartikelmaterials $\rho_{xy}^{NP} = B/ne$. A ist dabei ein geometrischer Faktor, der von der Form der Partikel abhängt ($A = \pi/4$ für sphärische Partikel und $A = 1$ für kubische Partikel). Für den spezifischen Hall-Widerstand des Nanopartikelsystems erhalten wir, die aus dem Drude-Modell bekannte Formel:

$$\rho_{xy} = \frac{B}{n^* e}, \quad (2.24)$$

mit der effektiven Ladungsträgerkonzentration n^* . Die Ladungsträgerkonzentration n innerhalb eines Nanopartikels ergibt sich für den Fall einer dreidimensionalen Probengeometrie zu:

$$n^* = An. \quad (2.25)$$

Für Arrays mit einer moderaten strukturellen Unordnung wird erwartet, dass die Gleichungen 2.24 und 2.25 immer noch gelten, jedoch mit einem veränderten Wert für A .

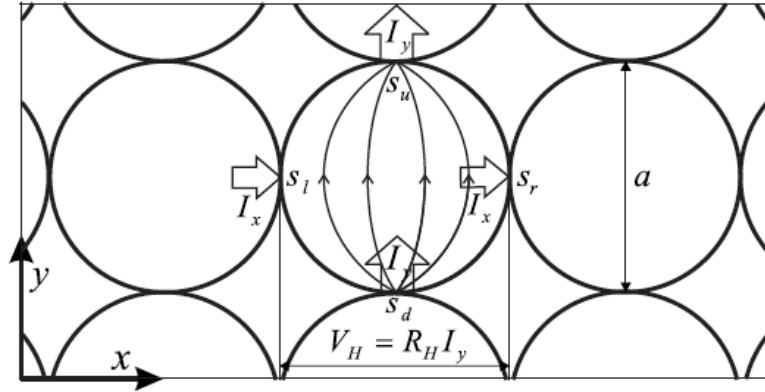


Abbildung 2.3: Klassisches Bild der Hall-Leitfähigkeit in einem granularen System. Der aufgrund der außen angelegten Spannung V_y resultierende Strom $I_y = G_T V_y$ verursacht die Hallspannung $V_H = R_H \cdot I_y$ [Kharitonov2008].

2.4 Magnetowiderstand

Ändert sich der longitudinale elektrische Widerstand ρ_{xx} einer Probe in Abhängigkeit vom senkrecht zum elektrischen Feld angelegten Magnetfeld, so spricht man vom transversalen Magnetowiderstand dieser Probe. Bei nicht magnetischen Proben ist sowohl ein positiver als auch ein negativer Magnetowiderstand möglich.

2.4.1 Positiver Magnetowiderstand

Bei einem konstanten Magnetfeld senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektronen. Die Elektronen werden durch die Lorentzkraft abgelenkt, wodurch sich ein elektrisches Feld (Hallfeld) bildet, das die Lorentzkraft kompensiert. Im Drude-Modell geht man davon aus, dass alle Ladungsträger die gleiche Geschwindigkeit haben. Diese Annahme trifft in realen Systemen nicht zu. Weicht die Geschwindigkeit v_x eines Elektrons von der mittleren Geschwindigkeit \bar{v}_x ab, ist die Lorentzkraft nicht mehr gleich der Coulombkraft, die durch das Hallfeld verursacht wird. In beiden Fällen $v_x > \bar{v}_x$ und $v_x < \bar{v}_x$ wird das Elektron abgelenkt. Deshalb verringert sich die freie Weglänge der Elektronen in x-Richtung, so dass der Widerstand steigt.

Die folgende Herleitung ist in ausführlicher Form im Vorlesungsskript Festkörperphysik von R. Gross und A. Marx nachzulesen [GrossScript]. Um den positiven Magnetowiderstand herzuleiten wird das Zweiband-Modell benutzt, bei dem zwei Sorten von Ladungsträgern mit den Massen m_1 und m_2 und den Streuzeiten τ_1 und τ_2 angenommen werden. Später wird gezeigt,

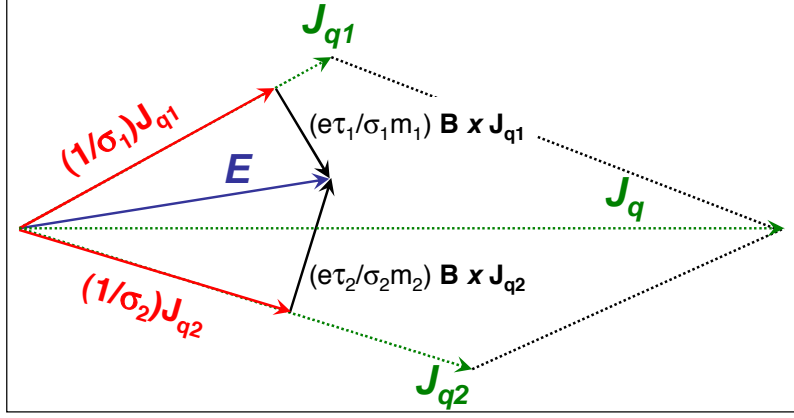


Abbildung 2.4: Geometrische Ableitung der Gl. 2.28 [GrossScript].

dass dieses Modell auch für die Erklärung des Magnetowiderstands in Metallen angewendet werden kann. Für jede Ladungsträgersorte gilt:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{J}_{qi}}{\sigma_i} + \frac{e\tau_i}{m_i}(B \times) \frac{\mathbf{J}_{qi}}{\sigma_i}. \quad (2.26)$$

Der Gesamtstrom ist somit:

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_{q1} + \mathbf{J}_{q2}. \quad (2.27)$$

Für die Stromdichte erhält man den, in Abb. 2.4 geometrisch abgeleiteten, Ausdruck:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q = & \left(\frac{\sigma_1}{1 + (\frac{e\tau_1}{m_1})^2 B^2} + \frac{\sigma_2}{1 + (\frac{e\tau_2}{m_2})^2 B^2} \right) \mathbf{E} \\ & - \left(\frac{\sigma_1 \frac{e\tau_1}{m_1}}{1 + (\frac{e\tau_1}{m_1})^2 B^2} + \frac{\sigma_2 \frac{e\tau_2}{m_2}}{1 + (\frac{e\tau_2}{m_2})^2 B^2} \right) \mathbf{B} \times \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Mit dem Widerstand $\rho = (\mathbf{J}_q \mathbf{E}) / J_q^2$ (bei Anwesenheit eines Magnetfeldes) und $\rho_0 = \frac{1}{\sigma_1 + \sigma_2}$ (bei Abwesenheit eines Magnetfeldes) erhält man für den Magnetowiderstand:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 \left(\frac{e\tau_1}{m_1} - \frac{e\tau_2}{m_2} \right)^2 B^2}{(\sigma_1 \sigma_2)^2 + B^2 \left(\frac{e\tau_1}{m_1} \sigma_1 - \frac{e\tau_2}{m_2} \sigma_2 \right)^2}. \quad (2.29)$$

Gleichung 2.29 ist nur anwendbar, wenn die Ladungsträger in zwei unabhängige Sorten eingeteilt werden können. Sie zeigt jedoch die Hauptmerkmale des Magnetowiderstands:

- $\Delta\rho$ ist positiv.
- $\Delta\rho$ ist für kleine Magnetfelder proportional zu B^2 .
- $\Delta\rho$ kommt zur Sättigung bei großen Magnetfeldern.

Die obige Herleitung ist auch für Metalle anwendbar. Dabei werden Teile der Fermi-Flächen mit unterschiedlichen Werten für $e\tau/m^*$ unterschiedlichen Ladungsträgersorten zugeordnet.

Unter der Annahme von $\tau_1 = \tau_2$ lässt sich aus Gleichung 2.29 ableiten, dass $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ einer Funktion von τB ist. Da $\tau \propto \frac{1}{\rho_0}$ ergibt sich die als Kohler-Regel [Kohler1938] bekannte Formel:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = F\left(\frac{B}{\rho(0)}\right). \quad (2.30)$$

F ist dabei eine Funktion, die vom jeweiligen Metall abhängt.

2.4.2 Negativer Magnetowiderstand

Zu einer Verringerung des elektrischen Widerstandes bei angelegtem Magnetfeld kann es vor allem bei ungeordneten Leitern, d.h. Leitern mit vielen Fehlstellen, kommen. Der Grund dafür ist in der schwachen Lokalisierung zu finden. Dafür muss man die Bewegung der Elektronen quantenmechanisch betrachten - die Vereinfachungen des Drude-Modells gelten in dem Fall nicht. Um zu berechnen, wie wahrscheinlich es ist, dass ein Elektron von Punkt P zu Punkt Q propagiert (Abb. 2.5), muss man die Amplituden aller möglichen Pfade summieren und anschliessend quadrieren [Lagendijk2009, Anderson1958]. Auf diese Weise erhält man die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron an Punkt Q ankommt.

Ist die Phasenkohärenzlänge der Elektronen größer als ihre elastische freie Weglänge, kommt es zu konstruktiver Interferenz zwischen den Elektronenwellen, die zu einem Pfad, der im Uhrzeigersinn durchlaufen wird und dem dazu gehörigen Pendant das gegen den Uhrzeigersinn durchlaufen wird, gehören. Die Elektronenwellen werden an den jeweiligen Streuzentren phasenerhaltend elastisch gestreut. Wegen der Phasenerhaltung sind Interferenzen möglich und am Punkt O in Abb. 2.5 kommt es zu konstruktiver Interferenz zwischen den vom Elektron im - und gegen den Uhrzeigersinn durchlaufenen

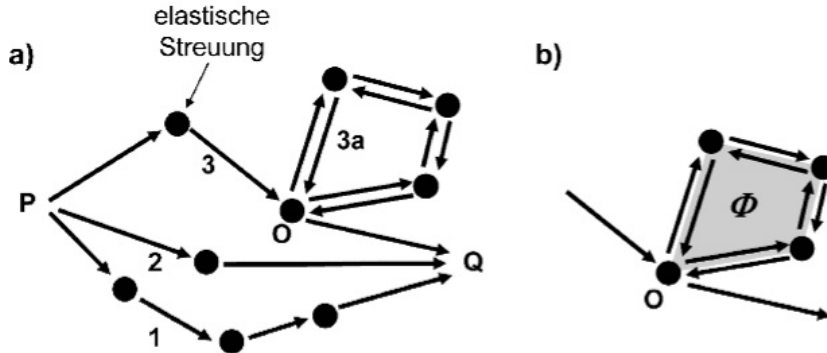


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des phasenerhaltenden diffusiven Elektronentransports, bei dem elastische Streuprozesse die Phase der Elektronenwelle jeweils wohldefiniert verändern. (a) Mögliche Trajektorien zwischen verschiedenen Streuzentren von Punkt P nach Q. Die Trajektorie 3a beschreibt eine geschlossene Schleife am Punkt O, die von der Elektronenwelle sowohl im Uhrzeigersinn als auch im Gegenuhrzeigersinn durchlaufen werden kann. (b) Detail des geschlossenen Umlaufs 3a: Ein magnetischer Fluss Φ durch die Schleife verschiebt die Phasen der rechts und links herumlaufenden Elektronenwellen gegeneinander (Abb. [Ibach2008]).

Bahnen. Dadurch wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ausgangspunkt erhöht. Im Falle der konstruktiven Interferenz ist also die Wahrscheinlichkeit der Rückwärtsstreuung höher als ohne Interferenz. Daraus ergibt sich eine Erhöhung des Widerstandes. Durch Anlegen eines Magnetfelds wird die Bedingung für konstruktive Interferenz gestört. Die Phasen der Elektronenwellen im - und gegen den Uhrzeigersinn der geschlossenen Pfade werden gegeneinander verschoben. Die konstruktive Interferenz und damit die Wahrscheinlichkeit der Rückwärtsstreuung werden vermindert und die Lokalisierung der Ladungsträger abgeschwächt. Mit steigendem Magnetfeld erhöht sich also die Leitfähigkeit. Dieser Effekt ist für sehr tiefe Temperaturen am stärksten ausgeprägt, da es in diesem Fall keine Elektron-Phonon-Streuung gibt, die die Phasenkohärenz zerstört. Mit steigender Temperatur nimmt die Elektron-Phonon-Streuung, so dass der Magnetowiderstand immer schwächer wird. Eine ausführliche Erklärung der schwachen Lokalisierung und der Quanten-Interferenz-Effekte kann man z.B. bei [Lin2002] finden.

2.5 Coulomb-Blockade in Quantenpunkten und Nanopartikeln

Die Coulomb-Blockade ist ein Effekt, der in sehr kleinen Doppel-Tunnel-Kontakten (engl. double tunnel junctions) auftritt. Dabei ist ein Quantenpunkt bzw. Nanopartikel mit zwei Metallelektroden jeweils über eine Tunnelbarriere verbunden (Abb. 2.6). Die linke und die rechte Tunnelbarriere des Quantenpunkts haben jeweils die Kapazität C_L und C_R . Die Gesamtkapazität des Quantenpunkts beträgt:

$$C = \frac{C_L \cdot C_R}{C_L + C_R}. \quad (2.31)$$

Abbildung 2.6 zeigt den schematischen Aufbau eines Doppel-Tunnel-Kontaktes. Der Quantenpunkt (bzw. in diesem Fall Nanopartikel) ist auf jeder Seite durch eine Tunnelbarriere von einer Metallelektrode getrennt.

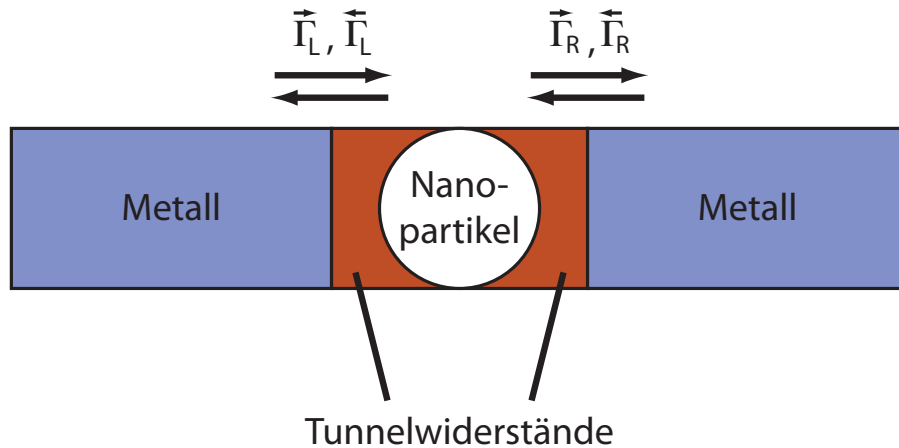


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Doppel-Tunnel-Kontaktes. Die Pfeile zeigen die Tunnelrichtung durch die isolierende Barriere (nach [Grabert1992]).

Wird nun eine genügend hohe Spannung zwischen den Metallelektroden angelegt, kann ein Elektron von einer Elektrode durch die Tunnelbarriere auf den Quantenpunkt tunneln. Von dem Quantenpunkt aus kann es dann zur anderen Elektrode tunneln. Damit ein Elektron auf den Quantenpunkt tunneln kann, muss die Spannung höher als $1/2 \cdot E_C$ sein. E_C ist die Ladeenergie, die aufgrund der Coulomb-Abstoßung zustande kommt. Für sie gilt:

$$E_C = e^2/2C. \quad (2.32)$$

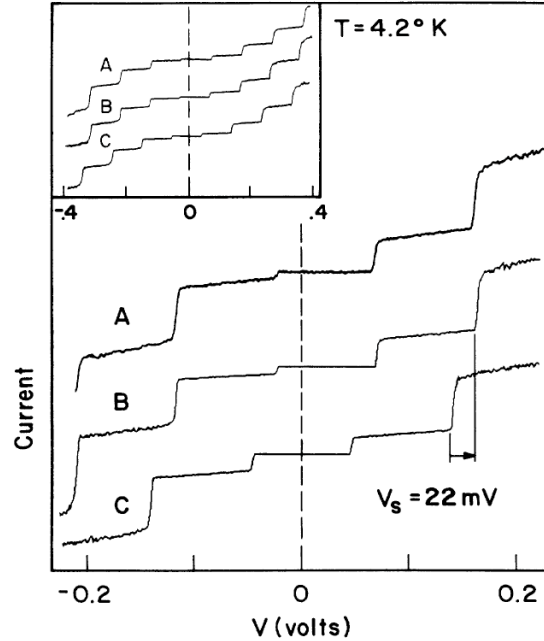


Abbildung 2.7: U-I-Kennlinie eines 30 nm Indium-Tropfens (Peak to peak Strom = 1,8 nA). A) Experimentell bestimmte Werte, b) theoretischer Fit mit einer Verschiebungsspannung V_s , c) theoretischer Fit ohne die Verschiebungsspannung. Fit-Parameter: $C_{\text{STM}} = 1,8 \cdot 10^{-18} \text{ F}$, $C_{\text{Alu}} = 3,5 \cdot 10^{-19} \text{ F}$ [Wilkins1989]. Bei den theoretischen Fits wird die Zeitentwicklung der Spannung an den Tunnelkontakten als ein semiklassischer, stochastischer Prozess behandelt - daher das Rauschen.

Das bedeutet, dass für Spannungen $U < E_C/2e$ kein Stromfluss stattfindet, somit ist $I = 0$. Bei $U = E_C/2e$ steigt der Stromfluss sprunghaft an.

Befindet sich auf dem Quantenpunkt ein Elektron, kann ein weiteres Elektron nur dann auf den Quantenpunkt tunneln, wenn seine Energie um E_C höher ist als die des Elektrons, das sich bereits auf dem Quantenpunkt befindet. Diese Energie ist wieder dazu notwendig, um die Coulomb-Abstoßung zu kompensieren. D.h. für $E_C/2e < U < 3 \cdot E_C/2e$ bleibt der Stromfluss konstant und steigt wieder erst ab $U = 3 \cdot E_C/2e$ an. Den Effekt, dass der Stromfluss durch einen Quantenpunkt aufgrund von Coulomb-Abstoßung blockiert wird nennt man Coulomb-Blockade. Eine der ersten Messungen, bei der Coulombeffekte gezeigt werden konnten, wurde von Wilkins *et al.* bei 4 K mit Hilfe eines STM (scanning tunneling microscope) an kleinen Metalltropfen gemacht [Wilkins1989]. Abb. 2.7 zeigt den Strom-Spannungs-Verlauf an einem Indium-Tropfen mit einem Durchmesser von 30 nm. Der Tropfen liegt auf einer oxidierten Aluminiumschicht und ist oben mit Hilfe einer STM-Spitze

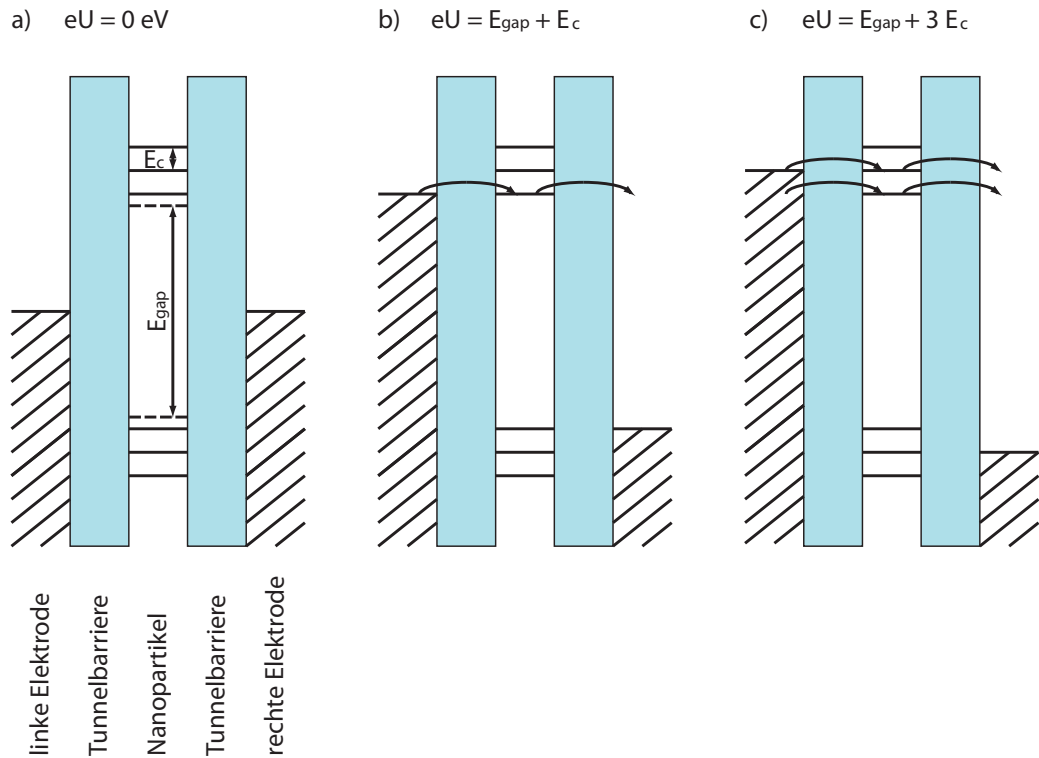


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Tunnelns durch einen Halbleiter-Nanopartikel: (a) keine Spannung angelegt - Tunnelvorgänge nicht möglich, (b) $eU = E_{\text{gap}} + E_C$ - Tunneln durch den niedrigsten unbesetzten Zustand möglich, (c) $eU = E_{\text{gap}} + 3E_C$ - Tunneln durch den zweiten unbesetzten Zustand möglich.

kontaktiert. Kurve a) zeigt die experimentellen Werte, b) den theoretischen Fit mit einer Verschiebungsspannung V_s , die aufgrund der Probenasymmetrie zustande kommt und c) den theoretischen Fit ohne die Verschiebungsspannung. Die Coulomb-Blockade ist deutlich zu erkennen.

Besteht der Quantenpunkt aus einem Halbleitermaterial, ist die zum Tunneln notwendige Spannung zusätzlich um die Bandlückenenergie des Halbleitermaterials erhöht. Ansonsten ist die Beschreibung der Strom-Spannungs-Abhängigkeit analog zu der für Metall-Quantenpunkte. Abbildung 2.8 zeigt schematisch das Tunneln durch einen Halbleiter-Quantenpunkt. Messungen des Transports durch einzelne Halbleiter-Quantenpunkte wurden von Niquet *et al.* und Banin *et al.* durchgeführt [Niquet2001, Banin1999]. Bei Niquet *et al.* findet man zusätzlich die Berechnung der Strom-Spannungs-Abhängigkeit solcher Systeme. Abbildung 2.9 zeigt die Transportcharakteristika eines InAs-Quantenpunktes. Aufgetragen ist hier die differentielle Leitfähigkeit gegen

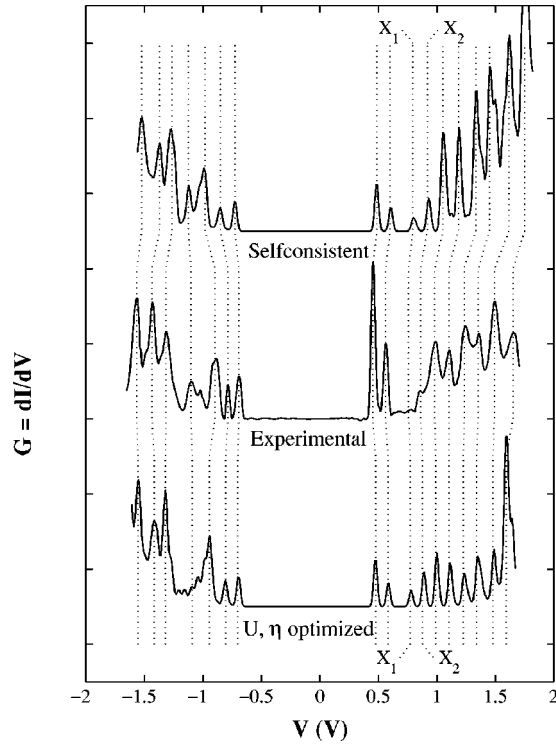


Abbildung 2.9: Differentieller Strom aufgetragen gegen die Spannung für ein InAs Nanokristall mit einem Durchmesser von 6,4 nm. Experiment: mittlere Kurve, Berechnung: obere und untere Kurve [Niquet2001].

Spannung. Sowohl die Bandlückenenergie als auch die Ladungsenergie sind deutlich erkennbar. Die Abstände zwischen benachbarten Maxima des differentiellen Stroms entsprechen der Ladeenergie E_C . Die Spannung an der der Strom einsetzt, entspricht der Summe aus der Bandlückenenergie E_{gap} und der halben Ladeenergie E_C (vergleiche Abb. 2.8).

3 Strom-Spannungs-Charakteristik von Silizium-Nanopartikel-Submonolagen

In diesem Kapitel wird die elektrische Leitfähigkeit eines nanopartikulären Systems, bei dem Nanopartikel zwischen zwei Elektroden eingebettet sind, simuliert. In Abb. 3.1 ist das von Cho *et al.* [Appl. Phys. Lett. **89**, 13116 (2006)] experimentell untersuchte System schematisch dargestellt, das in dieser Arbeit theoretisch untersucht wird. Zwischen Source- und Drainelektrode befinden sich in ein Dielektrikum eingebettete Nanopartikel. Die Nanopartikel sind in dem Dielektrikum so angeordnet, dass sich auf der direkten Verbindung zwischen Source- und Drainelektrode maximal ein Partikel befindet. Aufgrund der geringen Größe der Partikel ($d < 10 \text{ nm}$) kommt es in den Partikeln zur Coulomb-Blockade. Dieser Effekt ist (wie in Kap. 2.5 beschrieben) von vielen Nanostrukturen bekannt. Der Stromfluss in dem hier beschriebenen System ergibt sich aus der Summe der Ströme durch jeweils einzelne Partikel. Bei einzelnen Partikeln sieht man in der U-I-Charakteristik, die für solche Systeme typische Coulomb-Treppentufen. Die energetischen Abstände zwischen den Coulomb-Treppentufen sind abhängig vom Partikeldurchmesser. Aufgrund der Größenverteilung der Partikel ist es denkbar, dass dieser Effekt in der Charakteristik des Gesamtstroms nicht mehr erkennbar ist. In diesem Kapitel soll untersucht werden wie sich die Überlagerung der Strompfade durch Partikel verschiedener Größe auf die U-I-Charakteristik auswirkt. Insbesondere soll geklärt werden, ob die Coulomb-Treppentufen erkennbar sind.

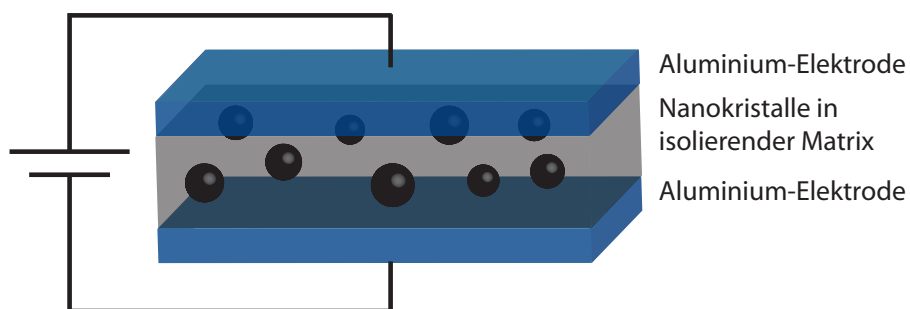


Abbildung 3.1: Schematische Abbildung des simulierten Systems. Eine Spannung ist an die zwei Elektroden angelegt, zwischen denen sich Silizium-Nanopartikel befinden.

3.1 Energie der Zustände

Durch ihre geringe Größe kommt es innerhalb von Nanopartikeln zur räumlichen Einschränkung der Ladungsträger, deren Energie dadurch keine kontinuierlichen, sondern nur diskrete Werte annehmen kann. Fügt man nun einem Nanopartikel ein Elektron zu, nimmt das Elektron ein energetisch unbesetztes Niveau ein. Das niedrigste unbesetzte Niveau ist um die Ladeenergie E_C höher als das höchste besetzte Niveau. Für die Ladeenergie gilt:

$$E_C(d) = e^2/2C, \quad (3.1)$$

mit der Kapazität C des Nanopartikels. Bei halbleitenden Nanopartikeln setzt sich die Energie der freien Niveaus aus der der Ladeenergie E_C und der Bandlückenenergie E_{gap} zusammen. Die Bandlückenenergie E_{gap} ist von der Partikelgröße abhängig. Durch den Quantum Confinement Effect ist E_{gap} umso größer, je kleiner die Partikel sind. Mit der semiempirischen Formel:

$$E_{gap}(d) = E_0 + \frac{3,73}{d^{1,39}} \quad (3.2)$$

lässt sich E_{gap} für Silizium Nanopartikel berechnen. Dabei entspricht E_0 der Bandlückenenergie von Volumen-Silizium bei Raumtemperatur und d dem Partikeldurchmesser. Der Exponent von 1,39 wurde von Delerue *et al.* [Delerue1993] mit Hilfe der Linear Combination of Atomic Orbitals Methode (LCAO) berechnet und von mehreren Gruppen experimentell bestätigt [Furukawa1988, Wolkin1999, Ledoux2002].

Da die Elektroden durch einen Isolator von den Partikeln getrennt sind und der Widerstand zwischen Elektrode und Partikel deutlich größer als das Widerstandsquantum $R_K = \frac{h}{e^2} \approx 25,8 \text{ k}\Omega$ ist, findet der Ladungstransport von Elektrode auf ein Partikel durch Tunneln auf ein unbesetztes Niveau im Partikel statt. Die Kapazität der verschiedenen Nanopartikel kann bestimmt werden, indem man die Kapazität einer Kugel im Dielektrikum, die mittig zwischen zwei unendlich großen Metallelektroden angeordnet ist, berechnet [Ferry1997] :

$$C = 4\pi r \varepsilon_M \cdot \left(1 + \frac{r}{l} + \frac{(r/l)^2}{1 - (r/l)^2} + \dots\right), \quad (3.3)$$

wobei r der Partikelradius, ε_D die Dielektrizitätskonstante des Matrix-Materials und l der Abstand der Elektroden ist. Somit ist auch E_C von der Partikelgröße abhängig. Die Kapazität $C = C_L + C_R$ setzt sich aus zwei Teilen zusammen, der Kapazität am linken - (C_L) und am rechten Kontakt (C_R).

3.2 Tunnelraten und Besetzungswahrscheinlichkeiten

Um den Stromfluss zu berechnen, wird an der linken Elektrode eine Spannung angelegt (Abb. 2.8 in Kap. 2.5). Der Spannungsabfall am linken $V_L - V_M(n)$ und am rechten Kontakt $V_M(n) - V_R$ kann unter Berücksichtigung der Anzahl der Elektronen n , die sich auf dem Nanopartikel befinden, mit Hilfe klassischer Elektrostatik berechnet werden [Hershfield1993]:

$$V_L - V_M(n) = \frac{C_R}{C} V + \frac{ne}{C} + V_{add} \quad (3.4a)$$

$$V_M(n) - V_R = \frac{C_L}{C} V - \frac{ne}{C} - V_{add}, \quad (3.4b)$$

wobei die Zusatzspannung V_{add} die Bandlückenenergie E_{gap} und eine Abweichung der Fermienergie von der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband des Partikels berücksichtigt. Mit dem Spannungsabfall an den jeweiligen Kontakten lassen sich die Tunnelraten von der linken- bzw. rechten Elektrode zum Partikel $\Gamma_{n \rightarrow n+1}^L$ bzw. $\Gamma_{n \rightarrow n+1}^R$ sowie vom Partikel zur linken- bzw. rechten Elektrode $\Gamma_{n+1 \rightarrow n}^L$ bzw. $\Gamma_{n+1 \rightarrow n}^R$ berechnen. Für die Tunnelraten gilt [Hershfield1993]:

$$\Gamma_{n \rightarrow n+1}^L = \frac{1}{e^2 R_L} \cdot \frac{E_{n \rightarrow n+1}^L}{1 - \exp(\frac{E_{n \rightarrow n+1}^L}{k_B T})} \quad (3.5a)$$

$$\Gamma_{n+1 \rightarrow n}^L = \frac{1}{e^2 R_L} \cdot \frac{E_{n+1 \rightarrow n}^L}{1 - \exp(\frac{E_{n+1 \rightarrow n}^L}{k_B T})} \quad (3.5b)$$

$$\Gamma_{n \rightarrow n+1}^R = \frac{1}{e^2 R_R} \cdot \frac{E_{n \rightarrow n+1}^R}{1 - \exp(\frac{E_{n \rightarrow n+1}^R}{k_B T})} \quad (3.5c)$$

$$\Gamma_{n+1 \rightarrow n}^R = \frac{1}{e^2 R_R} \cdot \frac{E_{n+1 \rightarrow n}^R}{1 - \exp(\frac{E_{n+1 \rightarrow n}^R}{k_B T})} \quad (3.5d)$$

mit

$$E_{n \rightarrow n+1}^L = e(V_L - V_M(n)) - E_C \quad (3.6a)$$

$$E_{n+1 \rightarrow n}^L = e(V_M - V_L(n)) - E_C \quad (3.6b)$$

$$E_{n \rightarrow n+1}^R = e(V_R - V_M(n)) - E_C \quad (3.6c)$$

$$E_{n+1 \rightarrow n}^R = e(V_M - V_R(n)) - E_C \quad (3.6d)$$

Die Wahrscheinlichkeiten ρ_n , dass sich auf dem Nanopartikel n Elektronen befinden, lassen sich mit [Hershfield1993]:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \mathbf{M}\rho(t) \quad (3.7)$$

und

$$M_{ij} = \begin{cases} \Gamma_{j \rightarrow i}, & \text{falls } i = j \pm 1 \\ -\Gamma_{j \rightarrow j+1} - \Gamma_{j \rightarrow j-1}, & \text{falls } i=j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.8)$$

berechnen. Im statischen Fall vereinfacht sich Gl. 3.7 zu:

$$0 = \mathbf{M}\boldsymbol{\rho}. \quad (3.9)$$

Um den Gesamtstrom I_{ges} zu berechnen, muss man nun den Strom von der rechten zur linken Elektrode $I_{R \rightarrow L}$ vom Strom von der linken zur rechten Elektrode $I_{L \rightarrow R}$ abziehen:

$$I_{ges} = I_{L \rightarrow R} - I_{R \rightarrow L}. \quad (3.10)$$

Im statischen Fall muss wegen der Ladungserhaltung der Stromfluss über die linke - gleich dem Stromfluss über die rechte Elektrode sein. Daraus folgt:

$$\sum_n \Gamma_{n \rightarrow n+1}^L \cdot \rho_n - \Gamma_{n+1 \rightarrow n}^L \cdot \rho_{n+1} = \Gamma_{n+1 \rightarrow n}^R \cdot \rho_{n+1} - \sum_n \Gamma_{n+1 \rightarrow n}^R \cdot \rho_n \quad (3.11)$$

Für die Berechnung der Tunnelraten Γ^L und Γ^R bzw. des Verhältnisses Γ^L/Γ^R (Formel 3.5) müssen die Tunnelwiderstände R_L und R_R bzw. das Verhältnis R_L/R_R bekannt sein. Ab einem Verhältnis der Widerstände R_L/R_R von 100 sieht man scharfe Coulomb-Treppenstufen (siehe Abb. 3.2 a)). Eine Erhöhung von R_L/R_R über 100 hat so gut wie gar keinen Einfluss mehr auf die U-I-Kennlinie. Weicht die Position eines Nanopartikels um 0,2 nm von der Mitte zwischen den beiden Elektroden ab, ist der Abstand zu der näheren Elektrode um 0,4 nm kürzer als zu der anderen Elektrode. Dabei ergibt sich bereits nach Formel 3.13 ein Verhältnis der Widerstände von 100. Da die berechneten U-I-Kennlinien mit Ergebnissen verglichen werden, die an Proben gemessen wurden, bei denen die Position der Nanokristalle von der Mitte zwischen den beiden Elektroden um einige Ångström abweichen kann, wird für die Berechnung der Strompfade durch einzelne Nanopartikel das Widerstandsverhältnis $R_L/R_R = 100$ gesetzt. Da die Tunnelraten und die Besetzungswahrscheinlichkeiten bekannt sind, kann der Strom durch ein Partikel berechnet werden.

Abbildung 3.2 a) zeigt die berechnete U-I-Kennlinie eines 4,7 nm großen Nanopartikels. Zunächst ist $I=0$ A, d.h Stromfluss ist nicht möglich. Bei ca. 1,78 eV steigt die Stromstärke deutlich an. Hier wird die Fermieenergie an der linken Elektrode genau so groß wie der erste freie Zustand am Silizium-Nanopartikel. Es können Elektronen von der linken Elektrode auf das Partikel und dann zur rechten Elektrode tunneln. Danach bleibt die Stromstärke nahezu konstant (Coulomb-Blockade). Erreicht die Fermieenergie der Elektrode

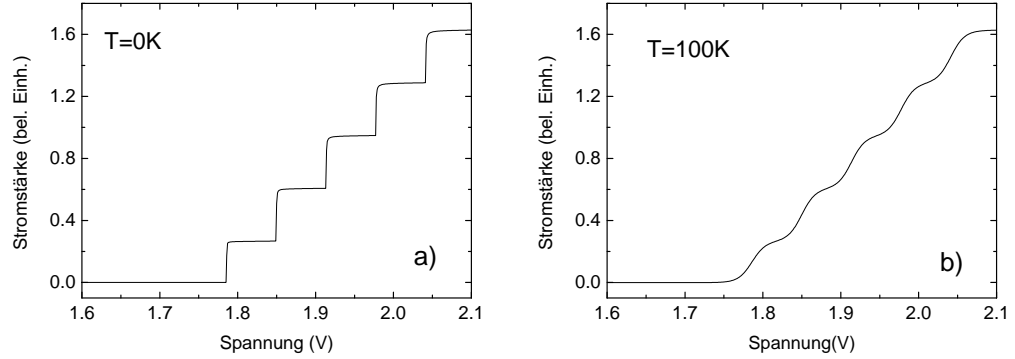


Abbildung 3.2: U-I-Kennlinie eines Si-Nanopartikels mit einem Durchmesser von 4,7 nm: a) bei 0K, b) bei 100K.

den nächsten freien Zustand des Partikels, steigt die Stromstärke wieder an. Man erkennt deutlich einen treppenförmigen Anstieg der Stromstärke „Coulomb Staircase“. Die Energien, bei denen die Stromstärke ansteigt, entsprechen den Energien der Zustände am Partikel. Die Energiedifferenz zwischen den Energiezuständen des Partikels entspricht der Ladeenergie E_C . Abbildung 3.2 b) zeigt die U-I-Kennlinie des gleichen Partikels jedoch bei 100 K. Die Treppenstufen zeigen eine Aufweichung. Die liegt daran, dass bei 100 K die Fermikante nicht mehr scharf ist, d.h. dass schon bei einer Fermienergie unterhalb der Energie eines freien Zustands eines Partikels die Möglichkeit des Tunnelns besteht. Um den Effekt der Coulomb-Blockade sehen zu können, muss die Temperatur des Nanopartikels bzw. Quantenpunktes deutlich kleiner sein als die der Ladeenergie entsprechende Temperatur: $k_B T \ll E_C$.

3.3 Strom-Spannungs-Charakteristik

Um die U-I-Kennlinie einer Nanopartikel-Submonolage, wie sie in Abb. 3.1 gezeigt ist, zu berechnen, muss die Größenverteilung der Partikel bekannt sein. Für die Berechnungen wird eine Lognormal-Verteilung angenommen [Granqvist1976]:

$$F_{ln}(\tilde{d}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tilde{d} \cdot \ln\sigma}} \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{\ln^2(\tilde{d}/d_m)}{\ln^2\sigma}\right), \quad (3.12)$$

wobei d_0 der mittlere Partikeldurchmesser und σ die geometrische Standardabweichung ist. Da sich die Nanopartikel in einer Dielektrikum-Matrix befinden, ist die Breite der Tunnelbarriere zwischen einer Elektrode und ei-

nem Partikel von der Dicke der dazwischen liegenden Dielektrikum-Schicht abhängig. Um das Modell mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, wird Si_3N_4 als Dielektrikum angenommen, wie beim Experiment von Cho *et al.* [Cho2006]. Für die Tunnelwahrscheinlichkeit bzw. die Tunnelrate durch eine Si_3N_4 -Schicht mit einer Dicke d wurde experimentell folgender Zusammenhang gefunden [Nakajima2001, Yeo2002]:

$$1/T \propto \exp(-d/0,09 \text{ nm}). \quad (3.13)$$

Da der Abstand der beiden Elektroden voneinander konstant ist, ist der Abstand der Partikel zur Elektrode bekannt. Mit Gl. 3.13 kann daher die Abhängigkeit der Tunnelraten vom Partikeldurchmesser bestimmt werden. Mit Hilfe der Integration über alle Partikelgrößen kann daher die U-I-Kennlinie der Nanopartikel-Submonolage berechnet werden:

$$I(U) = \int_0^l F_{ln}(U, \tilde{d}) \cdot I(\tilde{d}) d\tilde{d}. \quad (3.14)$$

Da die Tunnelraten für die Partikel exponentiell mit dem Durchmesser zunehmen, ist für große Partikel selbst bei sehr kleinen Werten für $F_{ln}(\tilde{d})$, das Produkt $F_{ln}(U, \tilde{d}) \cdot I(\tilde{d})$ immer noch sehr groß. Um die Berechnungen besser an das Experiment anzupassen, wird die Integration bei einem Grenzdurchmesser $\tilde{d} = d_{\text{Grenz}}$ abgebrochen, der dem größten im Experiment von Cho *et al.* [Cho2006] gefunden Partikeldurchmesser entspricht.

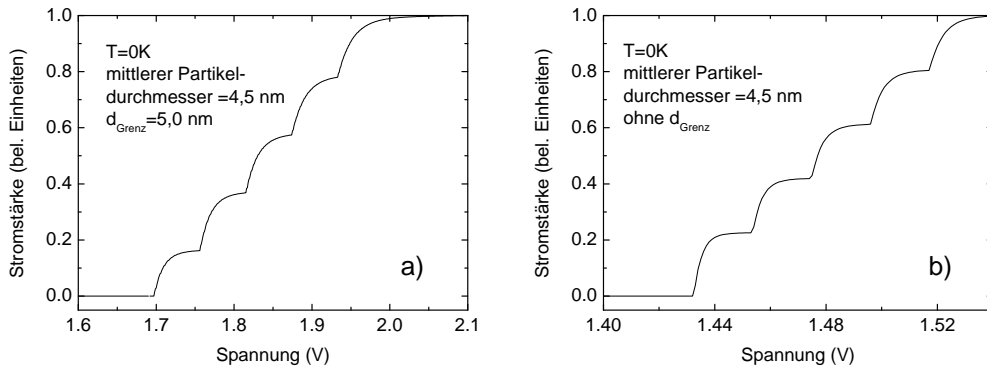


Abbildung 3.3: U-I-Kennlinie eines Si-Nanopartikel-Ensembles mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 4,5 nm: a) größte vorkommende Partikel mit einem Durchmesser von 5,0 nm, b) keine Beschränkung für einen maximalen Partikeldurchmesser.

Führte man die Integration bis zu dem theoretisch größtmöglichen Partikeldurchmesser durch, der dem Abstand der beiden Elektroden entspricht, würden die großen Partikel die U-I-Kennlinien dominieren, selbst wenn

$$\int_0^{d_{Grenz}} F_{ln}(\tilde{d}) d\tilde{d} \gg \int_{d_{Grenz}}^l F_{ln}(\tilde{d}) d\tilde{d}, \quad (3.15)$$

d.h. im Durchmesserbereich zwischen $\tilde{d} = d_{Grenz}$ und $\tilde{d} = l$ es so gut wie keine Partikel gäbe. In Abbildung 3.3 sieht man die U-I-Kennlinien für ein Partikelensemble mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 4,5 nm. Bei der Berechnung der U-I-Kennlinie, die in Abb. 3.3 a) zu sehen ist, wurde ein maximaler Partikeldurchmesser d_{Grenz} von 5,0 nm verwendet. Bei der Berechnung der in Abb. 3.3 a) gezeigten U-I-Kennlinie wurde der größtmögliche Partikeldurchmesser durch den Abstand der beiden Metallelektroden vorgegeben. Man sieht, dass sowohl die Spannung, bei der der Strom einsetzt, als auch die energetischen Abstände der Coulomb-Treppenstufen durch die größten vorkommenden Partikel vorgegeben werden. Die Größenverteilung der Partikel verursacht eine Aufweichung der Treppenstufen. Die sieht man deutlich, wenn man die Abbildungen 3.2 a) und 3.3 a) miteinander vergleicht. Die energetischen Abstände der Coulomb-Treppenstufen werden nur sehr schwach von den kleineren Partikeln beeinflusst. Man kann also sagen, dass der Strom nur über die größten Partikel fließt. Die kleinen Partikel spielen für den Stromfluss so gut wie keine Rolle.

In Abbildung 3.4 sieht man die berechneten U-I-Kennlinien für Silizium-Nanopartikel-Ensemble bei $T=75$ K a) und $T=150$ K b). Bei der Berechnung dieser U-I-Kennlinien wurde ein maximaler Partikeldurchmesser von 4,7 nm angenommen. Man erkennt deutlich Coulomb-Treppenstufen. Dies ist nicht selbstverständlich, da in dem Ensemble Partikelgrößen aus einem großen Intervall vertreten sind. Zu jeder Partikelgröße gehört eine andere Ladeenergie, so dass Partikel mit verschiedenen Größen deutlich unterschiedliche U-I-Kennlinien haben: der Stromfluss setzt bei unterschiedlichen Spannungen an und die energetischen Abstände zwischen den einzelnen Treppenstufen sind auch für jede Partikelgröße anders. Man könnte also erwarten, dass sich die einzelnen U-I-Kennlinien so überlagern, dass keine Coulomb-Treppenstufen mehr zu erkennen sind. Dass sie doch zu sehen, sind liegt an der Geometrie der Probe. Da die Elektroden einen konstanten Abstand voneinander haben und die Partikel im Mittel genau zwischen den Elektroden liegen, ist der Abstand der Elektroden zu kleinen Partikeln größer als zu großen Partikeln. Da der Tunnelwiderstand exponentiell vom Abstand zwischen Partikel und Elektrode abhängt, sind die Tunnelwiderstände für kleine Partikel sehr hoch im

Vergleich zu größeren Partikeln. Damit sind die Ströme durch die kleinen Partikel gegenüber den Strömen durch große Partikel nahezu vernachlässigbar. So sieht man in den U-I-Kennlinien die Coulomb-Treppentufen der größten Partikel. In Abbildung 3.5 sieht man die berechneten differentiellen Ströme. An den Maxima erkennt man deutlich, wann die Fermieenergie der Elektroden die Energieniveaus der Partikel erreicht.

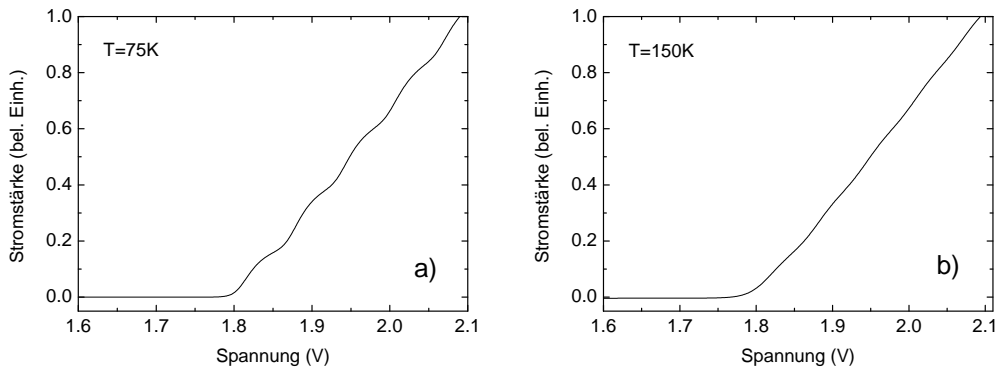


Abbildung 3.4: U-I-Kennlinie eines Si-Nanopartikel-Ensembles mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 3,5 nm: a) bei 75K, b) bei 150K.

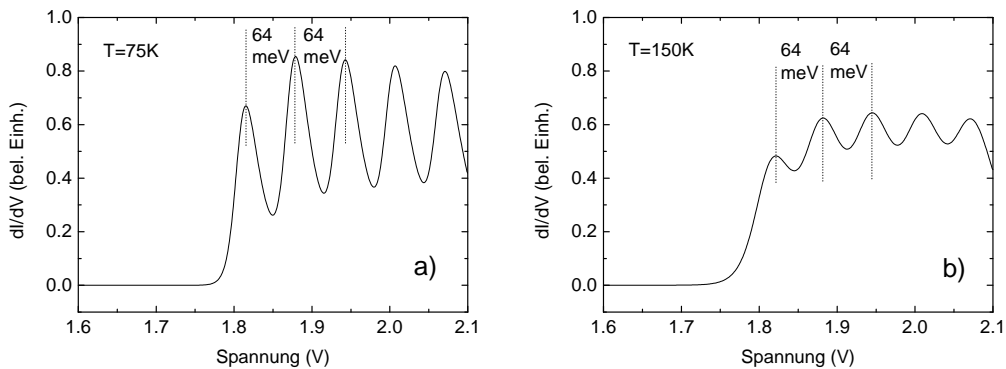


Abbildung 3.5: Differentieller Strom eines Si-Nanopartikel-Ensembles mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 3,5 nm: a) bei 75K, b) bei 150K.

3.4 Vergleich mit experimentellen Daten

Die oben berechneten U-I-Kennlinien werden nun mit experimentellen Daten verglichen, die von Cho *et al.* an Silizium-Quantenpunkten ermittelt wurden. Die Quantenpunkte befinden sich, eingebettet in einer Si_3N_4 -Matrix, zwischen zwei Aluminium-Elektroden. Die Quantenpunkte samt der Si_3N_4 -Matrix wurden im PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) Verfahren auf einem mit Aluminium beschichteten Si-Substrat aufgewachsen. Anschließend wurde eine Aluminium-Schicht als Rückelektrode aufgedampft. U-I-Kennlinien dieser Proben wurden aufgenommen und ausgewertet.

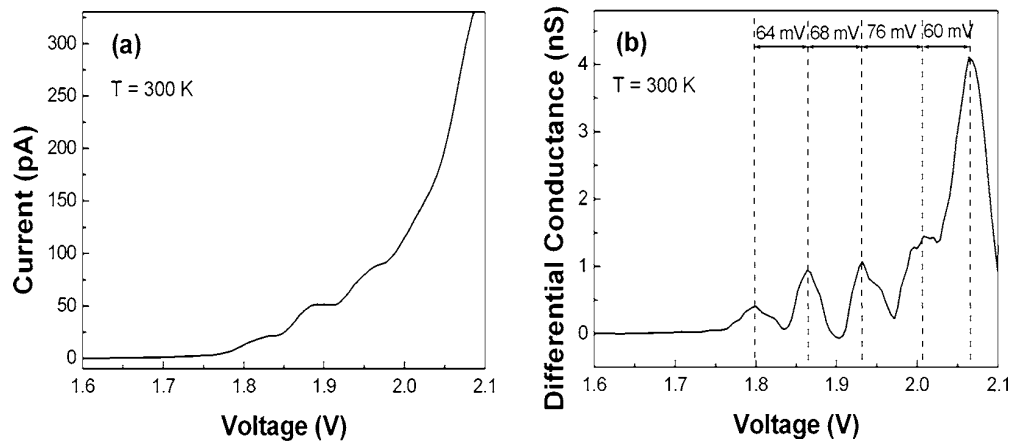


Abbildung 3.6: U-I-Kennlinie (a) und differentieller Strom (b) eines Si-Nanopartikel-Ensembles. Experiment von Cho *et al.* [Cho2006].

Bei der Berechnung der U-I-Kennlinie gibt es zwei wesentliche Fitparameter: den Durchschnittsdurchmesser der Partikel und die Standardabweichung der Lognormalverteilung σ . Beide werden so gewählt, dass sie zu dem Partikelgrößen-Histogramm bei [Cho2006] passen. Die Größenverteilung der Partikel wird mit Hilfe von Gl. 3.12 berechnet. Führt man bei der Berechnung von $I(U)$ keinen maximalen Durchmesser ein, tritt ein im Experiment nicht beobachteter Effekt auf: die U-I-Kennlinie wird von Partikeln bestimmt, deren Durchmesser der oberen Integrationsgrenze aus Gl. 3.12 entspricht (siehe Abb. 3.3). Der Grund dafür ist, dass mit zunehmendem Partikeldurchmesser die Abnahme der Partikelanzahl kleiner ist als die exponentielle Zunahme des Stromflusses aufgrund der dünner werdenden Dielektrikumschicht. Das Produkt $F_{ln}(U, \tilde{d}) \cdot I(\tilde{d})$ wird also mit zunehmendem Partikeldurchmesser größer. Um das Experiment richtig zu simulieren muss also ein maximaler Partikeldurchmesser eingeführt werden, bei dem die Integration (Gl. 3.14)

abgebrochen wird.

In Abbildung 3.6 sind eine U-I-Kennlinie und eine $\frac{dI}{dU}(U)$ -Kennlinie aus dem Experiment von Cho *et al.* gezeigt. Man erkennt, dass sowohl die Spannung, an der der Stromfluss einsetzt, als auch die energetischen Abstände der Maxima in der $\frac{dI}{dU}(U)$ -Kennlinie sehr gut mit den, mit Hilfe der Simulation bestimmten, Werten übereinstimmen. Daraus kann man schliessen, dass die U-I-Kennlinien durch den Stromfluss über die größten vorhandenen Partikel, die durch die dünnste Dielektrikumschicht von den Metallelektroden getrennt sind, bestimmt werden. In den berechneten Strom-Spannung-Kennlinien wird der Einfluss der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung richtig wiedergegeben. Es fällt jedoch auf, dass in den simulierten U-I-Kennlinien tiefere Temperaturen nötig sind, um Coulomb-Effekte zu sehen. Die Verschmierung der Fermikante scheint in den Tunnelraten zu stark gewichtet zu sein, so dass die Coulomb-Effekte bei Temperaturen $T > 200$ K nicht mehr zu erkennen sind.

Es konnte die U-I-Charakteristik von, in eine Matrix eingebetteten, Quantenpunkten berechnet werden. Die berechneten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass selbst wenn die Partikel unterschiedliche Durchmesser haben, weiterhin Coulomb-Effekte zu sehen sind. Der Grund dafür ist, dass der Stromfluss durch die größten vorhandenen Partikel überproportional stark zum Stromfluss beiträgt. Man sieht also die Coulomb-Effekte der großen Partikel, kleinere Partikel sorgen lediglich für eine Verschmierung des Signals.

4 Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit halbleitender Nanopartikel

4.1 ITO-Nanopartikel

Als Indiumzinnoxid (ITO) bezeichnet man mit SnO_2 dotiertes In_2O_3 . Es zählt zu der Kategorie der transparenten Leiter. Durch die starke Dotierung mit SnO_2 - die maximale Dotierbarkeit mit SnO_2 wurde zu ca. 6% [Frank1976, Frank1979] bzw. zu 1-4 % bei Synchrotron-Beugungs-Messungen bestimmt [Gonzalez2004] - sind Ladungsträgerkonzentrationen von $1 - 10 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [Weijtens1991, Hamberg1986] oder sogar über $10 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [Park2007] zu erreichen. Diese Werte stimmen gut mit theoretischen Berechnungen überein, die bei einer 1 prozentigen Dotierung eine Ladungsträgerkonzentration von $4 \cdot 10^{20}$ vorhersagen [Lany2007]. Da bei einer so starken Dotierung das Mott-Limit überschritten ist [Mott1974], ist ITO ein entarteter Halbleiter, was bedeutet, dass sich die Fermienergie im Leitungsband befindet. Die elektronischen Eigenschaften von ITO entsprechen also denen eines Metalls, die Plasmafrequenz ω_p liegt aber, wegen der im Vergleich zu Metallen niedrigeren Ladungsträgerkonzentration, im nahen Infraroten. Licht mit einer niedrigeren Frequenz als ω_p wird reflektiert, Licht höherer Frequenz transmittiert. Andererseits hat ITO eine Bandlücke von 3,5 eV [Walsh2008], Interbandübergänge sind damit erst im Ultravioletten möglich. Da trotz einer hohen Ladungsträgerkonzentration, Licht im gesamten sichtbaren Spektrum transmittiert wird, eignet sich ITO hervorragend als transparente Elektrode für LCD Bildschirme, Touch Screens oder Dünnschichtsolarzellen. Bei der konventionellen Beschichtungstechnik wird ITO in Hochvakuumkammern auf Glassubstrate aufgedampft. Eine interessante Alternative bietet der Einsatz von ITO-Nanopartikeln (ITO-NP) [Ederth2003], da kein Vakuum für die Prozessierung notwendig ist.

In dieser Arbeit wurden Schichten aus ITO-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 20 nm untersucht. Diese Partikel wurden von der Evonik Degussa GmbH in einem nasschemischen Fällungsverfahren hergestellt. Dabei wurde die Temperatur und Fällungsgeschwindigkeit variiert, so dass Partikel mit verschiedenen Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten zur Verfügung standen. Die Partikeln wurden in Ethanol (25 - 40 %) dispergiert und auf Glassubstrate aufgedruckt. Anschließend wurden sie an Luft auf 500 °C erhitzt und in einem zweiten Schritt unter Formiergasatmosphäre (95% N_2 + 5% H_2) bei 300 °C getempert, wodurch eine Kompaktierung und Versinterung der Partikelschichten erreicht wurde.

Bei granularen Materialien mit Strukturgrößen im Nanometerbereich stellt sich die Frage, inwieweit und unter welchen Voraussetzungen Messmethoden angewandt werden können, die bei der Charakterisierung von Volumenmaterialien zum Einsatz kommen; z.B. wird bei der Herleitung der Hall- und van-der-Pauw Formeln vorausgesetzt, dass die Proben homogen und im mathematischen Sinn einfach zusammenhängend sind. Beide Voraussetzungen sind jedoch nicht erfüllt. Für optische Eigenschaften nanoporöser Systeme (Wellenlänge \gg Partikelgröße), wurden effektive Medium Theorien entwickelt, z.B. die Bruggeman-Formel [Bruggeman1935]. Der Hall Transport in granularen Medien ist jedoch erst 2008 von Kharitonov und Efe-tov [Kharitonov2008] theoretisch beschrieben worden. Die Theorie konnte jedoch aufgrund der wenigen bis dahin verfügbaren experimentellen Daten [Joshi2003, Boero2005, Li2002, Zhang2001] nicht verifiziert werden. Mit Hilfe von optischen (Transmission und Reflexion) - und elektrischen Messungen (Hall) lassen sich sowohl Ladungsträgerkonzentration als auch Beweglichkeit ermitteln. Die Kombination der beiden Messmethoden wurde erfolgreich bei der Charakterisierung mikrokristalliner transparenter Leiter eingesetzt [Fujiwara2005, Volintiru2008, Steinhauser2007]. Deshalb bietet der Vergleich optischer und elektrischer Messungen unter Berücksichtigung der nun verfügbaren Theorie die Möglichkeit elektrische Eigenschaften nanoporöser Systeme besser zu verstehen.

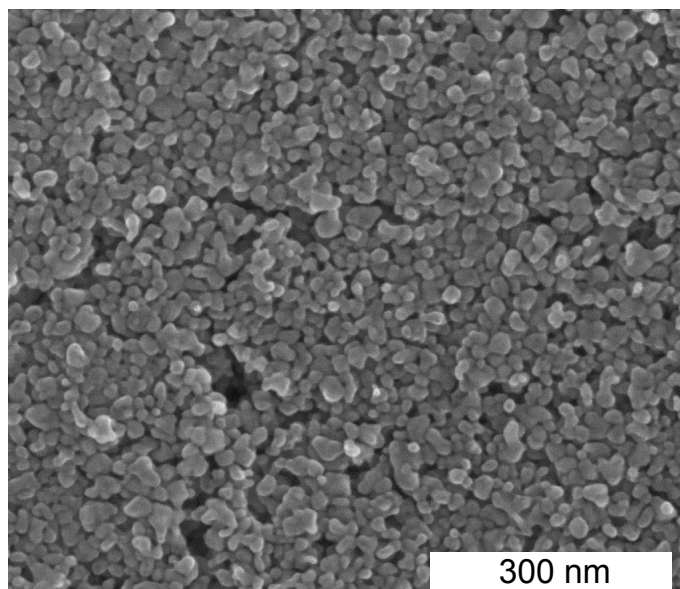


Abbildung 4.1: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer ITO Nanopartikel-schicht.

Abbildung 4.1 zeigt eine REM Aufnahme aufgedruckter und versinterter Partikel. Die Partikel haben Durchmesser von etwa 20 nm und bilden einen porösen aber kompakten Film auf dem Glassubstrat. Diese Schichten wurden optisch (Transmission und Reflexion) sowie elektrisch (Hall) untersucht. Mit beiden Methoden konnten Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten ermittelt und miteinander verglichen werden.

4.1.1 Optische Charakterisierung

4.1.1.1 Schichtdicke und Füllfaktor

Um die Schichtdicke d und den Füllfaktor f der ITO-NP-Schichten zu ermitteln, wurden an einem FTIR-Spektrometer Reflexionsmessungen durchgeführt.

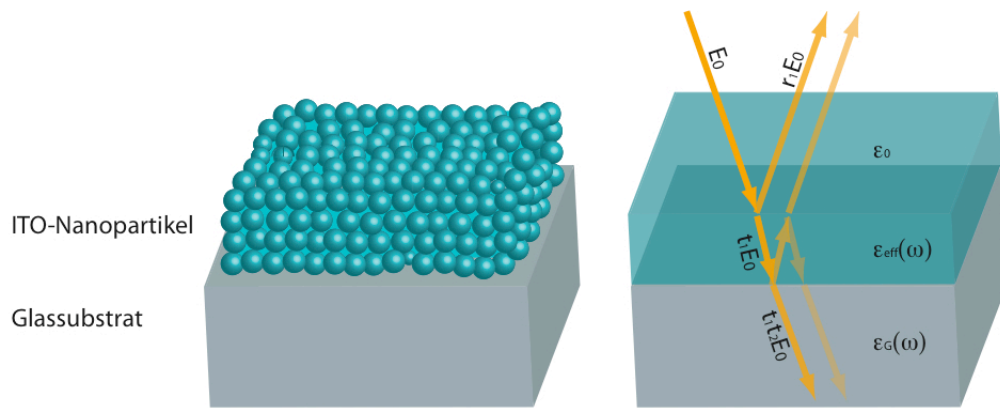


Abbildung 4.2: Fabry-Perot Oszillationen in Reflexion und Transmission an einem Glassubstrat, das mit ITO-Nanopartikeln beschichtet ist. Links: Aufbau der Probe, rechts schematischer Strahlengang.

Abbildung 4.2 zeigt den Strahlengang durch ein mit ITO-Nanopartikeln beschichtetes Glassubstrat. Die Ersetzung des linken durch das rechte schematische Bild ist möglich, da $\lambda \gg \text{Partikelgröße}$ ist. Deutlich erkennbar sind die in der ITO-Schicht reflektierten Strahlen, die mit dem primär reflektierten bzw. transmittierten Strahl interferieren. Auf diese Weise kommt es zu einer sinusförmigen Wellenlängenabhängigkeit der detektierten Intensität. Das Ergebnis einer Reflexionsmessung an einer ITO-Nanopartikelschicht ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Das Reflexionsspektrum ist für den Energiebereich zwischen 1,35 eV und 2,15 eV, bzw. für Wellenlängen zwischen 580 nm und 920 nm aufgetragen. Das Spektrum zeigt typische Fabry-Perot Interferenzeffekte mit einer Energiedifferenz ΔE zwischen benachbarten Refle-

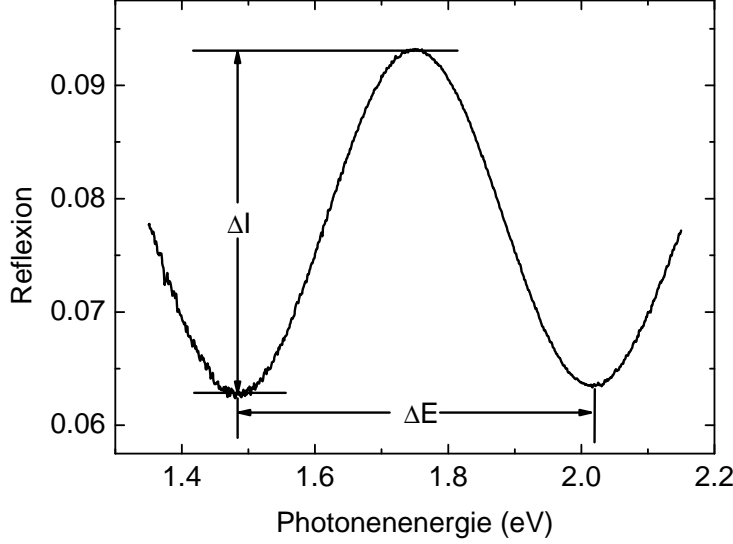


Abbildung 4.3: Fabry-Perot Oszillationen in einer Reflexionsmessung an einer Probe 9.

xionsminima. ΔI entspricht der Differenz der detektierten Intensitäten eines Maximums (konstruktive Interferenz) und eines Minimums (destruktive Interferenz). Ausgehend von einem 3-Schichten-Modell mit Luft als erster Schicht, der ITO-NP-Schicht als zweiter und dem Glassubstrat (Brechungsindex $n_G = 1,52$) als dritter Schicht konnte n_{eff} bestimmt werden [Born1959]:

$$\Delta I = R_{\text{max}} - R_{\text{min}} = \left(\frac{n_G - n_{\text{eff}}^2}{n_G + n_{\text{eff}}^2} \right)^2 - \left(\frac{1 - n_G}{1 + n_G} \right)^2. \quad (4.1)$$

Da in dem untersuchten spektralen Bereich (1.5 - 2.0 eV), der Brechungsindex von ITO für Dotierkonzentrationen unter $4,9 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [Fujiwara2005] um weniger als 5% variiert, können wir ein konstantes n_{eff} benutzen, um mit

$$d = \frac{hc}{2n_{\text{eff}}\Delta E} \quad (4.2)$$

die Schichtdicke d zu bestimmen. Mit $\varepsilon_{\text{eff}} = n_{\text{eff}}^2$ und mit Hilfe der Bruggeman-Formel [Bruggeman1935] folgt:

$$f \cdot \frac{\varepsilon_{\text{ITO}}(\omega) - \varepsilon_{\text{eff}}(\omega)}{\varepsilon_{\text{ITO}}(\omega) + 2 \cdot \varepsilon_{\text{eff}}(\omega)} + (1 - f) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{eff}}(\omega)}{\varepsilon_0 + 2 \cdot \varepsilon_{\text{eff}}(\omega)} = 0, \quad (4.3)$$

so dass es möglich ist den Volumenanteil des ITO (Füllfaktor f) zu berechnen. Die Schichtdicken und Füllfaktoren sind in Tabelle 4.1, Kap. 4.1.3 gezeigt.

4.1.1.2 Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit

In Abbildung 4.4 ist das Transmissions- und Reflexionsspektrum einer ITO-NP-Schicht im gesamten untersuchten spektralen Bereich (0,4 - 2,5 eV) gezeigt. Oberhalb der Plasmafrequenz beträgt die Transmission 85%, unterhalb der Plasmafrequenz ist die Transmission nahezu Null. Um die Transmission und Reflexion der ITO-NP-Schichten zu bestimmen, wird der Ansatz von Ederth *et al.* [Ederth2003] benutzt. Die Dielektrizitätsfunktion innerhalb der Partikel kann mit dem Modell des freien Elektronengases bestimmt werden:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega \cdot (\omega + \frac{i}{\tau_{\text{IIS}}})}, \quad (4.4)$$

wobei ω die Lichtfrequenz, ω_p die Plasmafrequenz und i/τ_{IIS} die Dämpfung ist. Für die Dielektrizitätskonstante von ITO wird $\varepsilon_{\infty} = 4$ angenommen [Ederth2003]. Bei stark dotiertem ITO werden die Elektronen an ionisierten Dotieratomen gestreut. Die Relaxationszeit τ kann also unter Berücksichtigung von „ionized impurity scattering (IIS)“ [Hamberg1986, Clanget1973] berechnet werden. Dabei gilt:

$$\tau_{\text{IIS}}(\omega) = \tau_0 \left(\frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_{\infty}}} \right)^{-\frac{3}{2}} \omega^{\frac{3}{2}}. \quad (4.5)$$

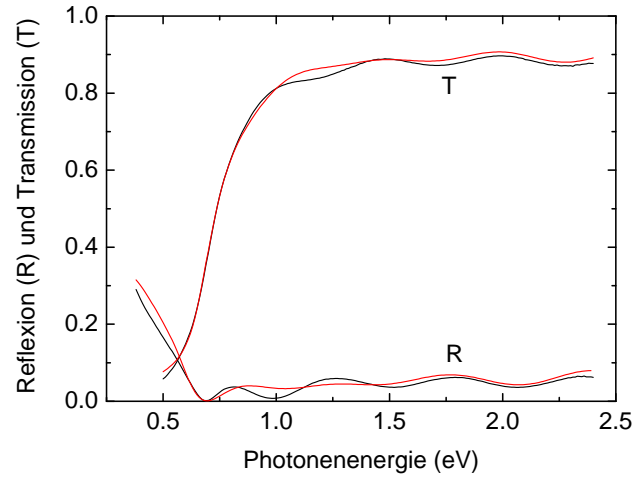


Abbildung 4.4: Transmissions- und Reflexionsspektrum von Probe 9. Schwarz: Experiment, rot: Fit.

Indem die Gleichungen 4.4 und 4.5 in Gleichung 4.3 eingesetzt werden (die Parameter d und f wurden in Reflexionsmessungen bestimmt), wird die wellenlängenabhängige Dielektrizitätsfunktion der ITO-NP-Schichten berechnet. Mit dem nun gegebenen $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)$ kann mit Hilfe des oben beschriebenen 3-Schichten-Modells die berechnete Transmission und Reflexion an die experimentellen Daten angepasst werden (Abb. 4.4). Dabei wird eine effektive Elektronenmasse m_e von $0,3 m_0$ [Weijtens1991, Clanget1973] benutzt. Die Plasmafrequenz ω_p und die Relaxationszeit τ_0 dienen als Fitparameter. Die berechneten und gemessenen Werte für Transmission und Reflexion zeigen eine gute Übereinstimmung. Mit den nun bekannten Größen τ_0 und ω_p , kann sowohl die Ladungsträgerkonzentration n als auch die Beweglichkeit μ mit:

$$n_{\text{opt}} = \frac{\omega_p^2 m_e \varepsilon_0}{e^2} \quad (4.6)$$

und

$$\mu_{\text{opt}} = \frac{e\tau_0}{m_e}, \quad (4.7)$$

berechnet werden, wobei ε_0 die elektrische Feldkonstante ist. Die Ergebnisse und der Vergleich mit Messdaten aus den Hall-Messungen sind in Tabelle 4.1 in Kap. 4.1.3 gezeigt.

4.1.2 Elektrische Charakterisierung - Hall-Messung

Für die Herstellung der Proben wurde in die ITO-beschichteten Gläser mechanisch eine Hall-Geometrie hereingeritzt. Die Länge der Hall Bar L betrug 30 mm, die Breite W 4 mm. Kontaktiert wurden die Proben mit Hilfe von Leitsilber (Abbildung 5(a)). Zwischen Source und Drain (A und C) wurde ein Strom von 0,5 mA angelegt und mittels zweier Elektrometer die Querspannung $U_{B-D} = U_{AB} - U_{AD}$ gemessen (Abbildung 5(b)). Der Einsatz der Elektrometer ermöglicht es Widerstände von 100 G Ω zu messen und verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis [Keithley1998]. Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis einer typischen Langzeitmessung, die zwischen 30 und 60 Stunden dauerten. Die Messung zeigt die Probleme, die bei Hall Messungen an Proben mit sehr geringen Beweglichkeiten auftreten. Mit den klassischen Drude Formeln ergibt sich für das Verhältnis der Quer- (U_{B-D}) und Längsspannung (U_{A-C}): $\mu \cdot B \frac{W}{L}$, mit der Beweglichkeit μ , dem angelegten Magnetfeld B , und dem Seitenverhältnis der Hallbar $\frac{W}{L}$. Für $\mu \approx 0,1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$, $B \approx 1 \text{ T}$ und $\frac{W}{L} \approx 10$ ist das Verhältnis $U_{B-D}/U_{A-C} \approx 10^{-6}$. Deshalb können schon geringste Inhomogenitäten oder Ungenauigkeiten in der Probengeometrie zu einem zusätzlichen Signal führen ($U_o \approx 45 \text{ mV}$ in Abb. 4.6), das die Hallspannung überlagert. Außerdem führen Langzeitfluktuationen

des Probenwiderstandes (ca. 10% in der gezeigten Messung) dazu, dass der Einfluss des Magnetfeldes komplett überlagert wird. Dies erklärt, wieso es bisher sehr wenig experimentelle Ergebnisse zum Hall-Widerstand in nanoporösen Strukturen gibt und diese meistens *metallische* Nanopartikel beschreiben [Joshi2003, Boero2005, Li2002, Zhang2001].

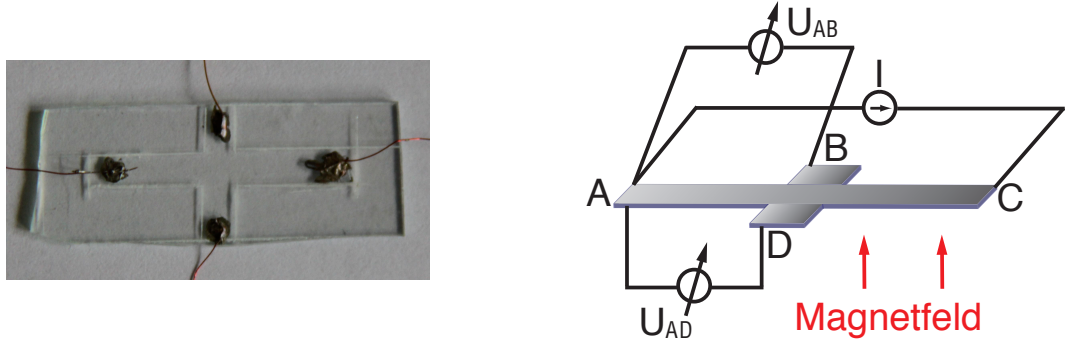


Abbildung 4.5: (a) In eine ITO-Beschichtung hereingeritzte Hallbar (b) Schematische Darstellung der Verschaltung.

Um das Hall-Signal aus dem Messsignal zu extrahieren, wurde B alle 2 Minuten zwischen $+1$ T und -1 T hin und her geschaltet. Mit dieser an die Lock-in-Technik angelehnten Messmethode sollten die Schwankungen der Querspannung auf langen Zeitskalen herausgemittelt werden. Die kleine Differenz in der Querspannung, die durch das oszillierende Magnetfeld verursacht wird (Inset Abb. 4.6), entspricht dann der Hallspannung U_H . Mit der Hall-Formel kann nun effektive Ladungsträgerkonzentration

$$n^* = -\frac{I \cdot B}{U_H \cdot e \cdot d} \quad (4.8)$$

berechnet werden, wobei I die Stromstärke ist.

Um die Porosität der ITO-NP-Schichten (Füllfaktor $f < 1$) zu berücksichtigen, wird aus der effektiven Ladungsträgerkonzentration n^* die Ladungsträgerkonzentration innerhalb der Partikel n_{Hall} berechnet. Nach Kharitonov und Efetov gilt [Kharitonov2008]:

$$n_{Hall} = \frac{n^*}{A}, \quad (4.9)$$

mit einem numerischen Faktor A , der durch die Form der Partikel gegeben ist. Für die Beweglichkeit gilt somit:

$$\mu_{Hall} = \frac{\sigma}{n_{Hall}}. \quad (4.10)$$

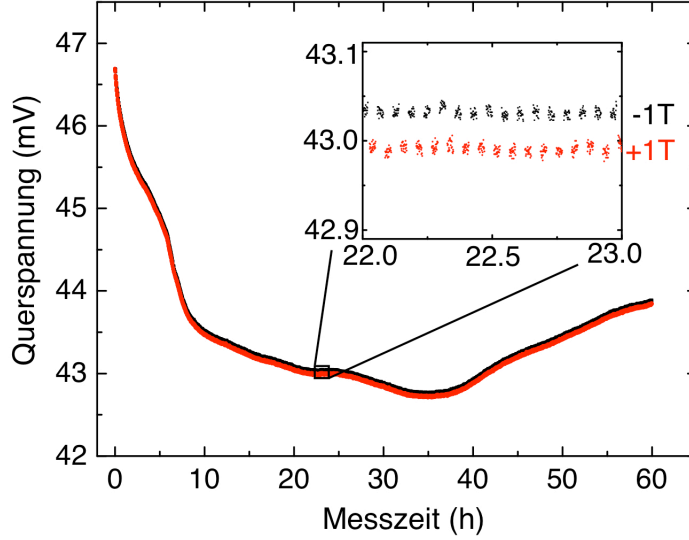


Abbildung 4.6: Querspannung einer ITO-Nanopartikel Hallbar bei Magnetfeldern von +1T und -1T.

Durch Auswertung von REM-Bildern, kombiniert mit der Tatsache, dass $f \approx 0.79 \pm 0.05$ nur unwesentlich größer als der Füllfaktor der dichtesten Kugelpackung ist, wird die Form der Partikel als sphärisch angenommen. Daraus ergibt sich: $A = \frac{\pi}{4}$ (kugelförmige Partikel [Kharitonov2008]).

4.1.3 Vergleich der Messungen

Tabelle 1 zeigt die Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten aus elektrischen und optischen Messungen. Der Vergleich der Ladungsträgerkonzentrationen ist in Abb. 4.7 gezeigt. Die Ladungsträgerkonzentrationen sind in der gleichen Größenordnung wie in Volumen-ITO, jedoch sind die Werte für n_{opt} höher als für n_{Hall} . Wie oben erwähnt, wird für die Berechnung von n_{Hall} angenommen, dass die Partikel sphärisch sind (Gleichung 4.9). Für Partikel mit komplexeren Geometrien ist der numerische Faktor A allerdings kleiner als $\pi/4$, was zu höheren Werten für n_{Hall} führt. Die Annahme einer komplexeren Partikelgeometrie bietet somit eine mögliche Erklärung für die, in Abb. 4.7 gezeigte, Abweichung zwischen n_{opt} und n_{Hall} ist.

Die Werte, die mit den beiden Messmethoden für die Beweglichkeit gefun-

Proben nummer	d nm	f	n_{Hall} 10^{20}	n_{opt} cm^{-3}	n_{Hall} cm^2/Vs	n_{opt}
1	950	0,80	2,1	4,3	0,66	35
2	870	0,80	2,1	3,9	0,33	32
3	800	0,78	2,3	3,9	0,32	30
4	800	0,78	2,2	3,9	0,44	29
5	800	0,78	1,8	3,4	0,72	27
6	850	0,79	1,7	2,8	0,12	22
7	810	0,76	3,0	3,5	0,19	26
8	850	0,82	3,4	4,3	0,19	32
9	820	0,79	1,8	3,5	0,20	30

Tabelle 4.1: Probenparameter bestimmt mit Hall- und Transmissionsmessungen für verschiedene ITO-NP-Schichten.

den wurden, unterscheiden sich sehr stark voneinander (siehe Tabelle 4.1). In optischer Spektroskopie finden wir Werte, die ca. 100 Mal höher sind als in Hall-Messungen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass man mit optischer Spektroskopie die Beweglichkeit innerhalb der Partikel bestimmt, die vergleichbar ist mit der von Volumen-ITO. Der Grund dafür ist, dass die freie Weglänge der Ladungsträger mit 2 – 3 nm deutlich kleiner als der Partikeldurchmesser von ca. 20 nm ist. Dagegen ist die Beweglichkeit, die mit Hilfe von Magneto-Transport-Messungen bestimmt wird, eingeschränkt durch den Transport über Partikelgrenzen. Selbst bei kompakten, mikrokristallinen transparenten leitenden Oxiden (TCOs) ist die Leitfähigkeiten zwischen den Mikrokristallen um einen Faktor von bis zu 10 niedriger als innerhalb der Mikrokristalle [Volintiru2008]. Experimentelle Ergebnisse [Kinemuchi2010] zeigen, dass dieser Effekt für viel kleinere Kristalle (mit Durchmessern im Nanometerbereich) deutlich verstärkt wird. Zusätzlich erhöht die poröse Struktur der hier untersuchten Schichten den makroskopischen Widerstand, so dass ein Faktor von 100 zwischen den Ergebnissen aus optischer Spektroskopie und Transportmessungen plausibel erscheint.

Die experimentellen Bedingungen entsprechen somit den Voraussetzungen, die Kharitonov und Efetov an die von ihnen beschriebenen Systeme stellen: die Leitfähigkeit innerhalb der Partikel soll deutlich höher als die makroskopische Leitfähigkeit sein. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kharitonov und Efetov, finden wir trotz des hohen Verhältnisses $\mu_{Hall}/\mu_{opt} \approx 100$, dass n^* mit hoher Genauigkeit mit Hilfe der klassischen Hall-Formeln bestimmt werden kann. Dabei muss lediglich der numerische Faktor A , der durch die Geometrie der Partikel bestimmt wird und im Bereich von 0,5 – 1

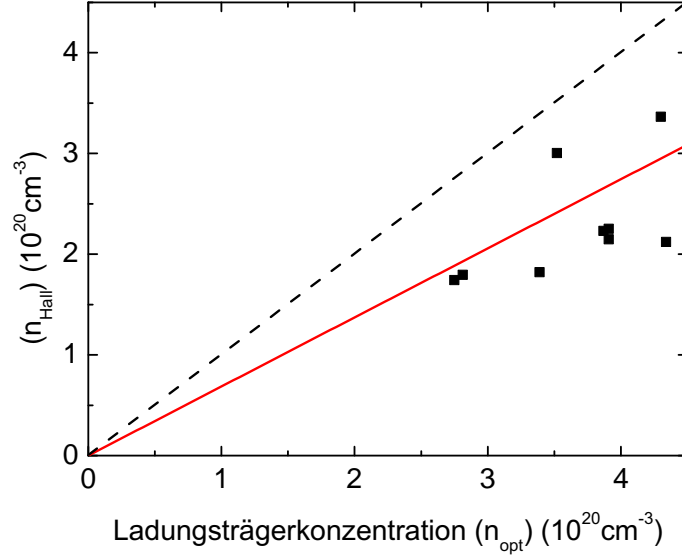


Abbildung 4.7: Vergleich der Ladungsträgerkonzentrationen, die mit optischer Spektroskopie (x-Achse) und Hall-Messungen (y-Achse) ermittelt wurden. Die rote Linie zeigt den Linearfit, die gestrichelte Linie entspricht der Identität $n_{Hall} = n_{opt}$.

liegt, berücksichtigt werden. Sowohl in der Ladungsträgerkonzentration als auch in der Beweglichkeit ist der Einfluss der granularen Struktur des Materials deutlich zu erkennen und gut nachvollziehbar. Die experimentell ermittelten Werte für Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit können gut durch das theoretische Modell erklärt werden. Die Kombination aus Hall-Messungen und optischer Spektroskopie bietet somit eine vielversprechende Möglichkeit genaue Aussagen über die elektronischen Eigenschaften nanoporöser Systeme zu treffen.

4.1.4 Einfluss von Luft auf die Eigenschaften der Schichten

Bei den ITO-NP-Schichten lässt sich der Effekt beobachten, dass die Leitfähigkeit an Luft gelagerter Schichten mit zunehmendem Alter abnimmt. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurde an ca. 6 Monate alten Schichten noch einmal der, schon bei der Herstellung der Schichten angewendete, Formierungsschritt durchgeführt. Dabei wurden die Proben einer 95% N_2 + 5% H_2 Atmosphäre ausgesetzt und bei 300 °C getempert. Es zeigte sich (siehe Tabelle 4.2), dass durch den Formierungsschritt die Leitfähigkeit um ca. 15% zugenommen hat. Die Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n

und Hall-Beweglichkeit μ_{Hall} der formierten Schichten wurden zeitnah nach dem Formierungsschritt gemessen. Zwei neue Schichten (APMI01 und APMI02) dienten dabei als Referenz. Nachdem die Proben 10 Tage an Luft gelassen wurden, wurde die Messung wiederholt. Es stellte sich heraus, dass die Leitfähigkeit deutlich abnahm. Dabei nahm n um ca. 5% und μ um ca. 50% ab. Dies lässt sich durch Adsorption von Sauerstoff an den Partikeloberflächen erklären [Minami2008].

Tabelle 4.2: Zeitliche Änderung der Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten der ITO-NP-Schichten.

Probennummer	Zunahme der Leitfähigkeit durch Formierung	Abnahme der Leitfähigkeit nach 10 Tagen in%	Abnahme der Ladungsträgerkonzentration in%	Abnahme der Beweglichkeit in%
1	19	41	5	38
2	17	45	5	42
3	7	54	2	53
4	12	52	0	52
5	11	47	6	44
6	33	63	2	62
7	2	65	3	64
8	4	70	0	70
9	17	43	5	40
APMI01		64	9	60
APMI02		62	7	60

In diesem Falle würde n innerhalb der Partikel nahezu unverändert bleiben, σ und damit μ_{Hall} jedoch deutlich abnehmen. Der Effekt, dass die Leitfähigkeit an Luft abnimmt, wurde auch bei dünnen ITO-Schichten, die auf Glassubstraten aufgedampft werden [Miyata2008], beobachtet. Eine merkliche Verringerung der Leitfähigkeit wurde dabei erst bei Schichtdicken unterhalb von 100 nm beobachtet. Bei der Untersuchung der Langzeitstabilität der Leitfähigkeit anderer transparenter leitender Oxide (TCOs) wie Aluminium bzw. Gallium dotiertem Zinkoxid (AZO bzw. GZO) wurde auch eine Abnahme der Leitfähigkeit gemessen. Je dünner die Schicht desto stärker nahm die Leitfähigkeit ab. Bei Schichtdicken von 20 nm und einer Reaktionszeit an Luft von 1000 h war die Abnahme der Leitfähigkeit so stark, dass Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration gesondert ausgewertet

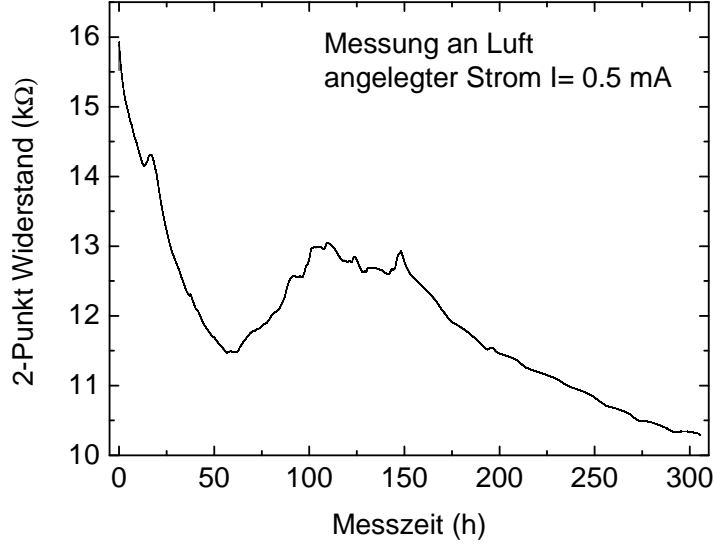


Abbildung 4.8: Zeitlicher Verlauf des Widerstandes einer ITO-NP-Schicht. Der Widerstand wurde in 2-Punkt-Geometrie an Luft gemessen.

werden konnten. Dabei zeigte sich, dass die Beweglichkeit mit der Zeit deutlich stärker abnimmt: $\frac{\mu_0}{\mu(t)} / \frac{\sigma_0}{\sigma(t)} \gg 10$. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten aus ITO-Partikeln mit Durchmessern von ca. 20 nm und Kontaktflächen zwischen den Partikeln die noch kleiner sind, sieht man eine deutlich stärkere Abnahme als bei nicht porösen Schichten. Außerdem sieht man, dass die Beweglichkeit stärker abnimmt als die Ladungsträgerkonzentration.

Um herauszufinden, ob ausschließlich die Wechselwirkung mit Luft zu der Änderung der Leitfähigkeit der ITO-NP-Schichten führt, wurden Langzeitmessungen der Leitfähigkeit durchgeführt. Zunächst wurde, wie in Abb. 4.8 zu sehen, ein zeitlicher Verlauf des Widerstandes einer ITO-Nanopartikel-Schicht aufgenommen. Dabei erkennt man einen tendenziell abnehmenden, jedoch unvorhersehbaren Verlauf des Widerstandes. Aus Messungen an TCOs ist bekannt, dass die Adsorption von Sauerstoff an Oberflächen zur Verringerung der Leitfähigkeit führt [Minami2008]. Um festzustellen, ob dies der einzige Effekt ist, der einen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat, wird die Probenkammer abgepumpt und dabei der zeitliche Verlauf des Widerstandes der ITO-Nanopartikel-Schicht aufgezeichnet (Abbildung 4.9). Zu sehen ist, dass zunächst (in den ersten drei Stunden) der Widerstand steigt. Danach fällt der Widerstand kontinuierlich bis er nach ca. 580 Stunden eine Sättigung erreicht. Aus dieser Messung kann man noch nicht schließen, ob die Leitfähigkeit nur

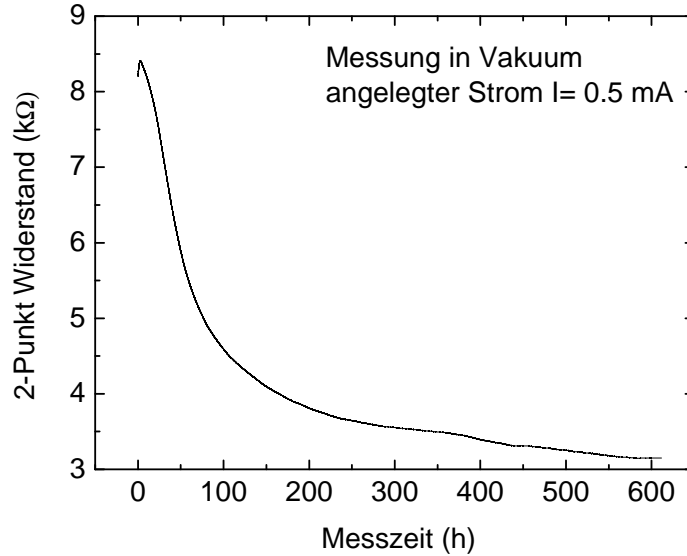


Abbildung 4.9: 2-Punkt-Widerstand einer ITO-NP-Schicht in Vakuum.

durch Desorption von Sauerstoff zunimmt. Auch die angelegte Spannung könnte die Leitfähigkeit erhöhen; z.B indem sich Nanopartikel umordnen und neue Strompfade bilden. Aus diesem Grund wurde ca. einen Monat später eine weitere Messung im Vakuum durchgeführt. Dabei wurde eine Hallbar verwendet, wie sie in Abb. 4.5 zu sehen ist. Zwischen den Abgriffen A und B wurde für 20 Minuten lange Intervalle eine Spannung angelegt und der Widerstand R_{AB} gemessen. Zwischen diesen Intervallen wurde der Widerstand zwischen den Abgriffen C und D (R_{CD}) gemessen (Abb. 4.10). Während der ersten 14 Stunden floss nur zwischen A und B ein Strom (mit ca. 10 Sekunden langen Pausen zwischen den Messintervallen in denen R_{CD} gemessen wurde). Dann wurde 4 Stunden lang weder zwischen A und B noch zwischen C und D eine Spannung angelegt und anschließend die oben beschriebene 14-stündige Messung wiederholt. Nach einer weiteren ca. 9-stündigen Pause wurde eine weitere Messung durchgeführt. Dabei wurde jedoch während der Messung die Probenkammer belüftet (Messzeit 46 h). Danach wurde die Probe eine Woche lang an Luft gelassen. Anschließend wurde der Widerstand in zwei Messreihen gemessen (Abb. 4.11. Sowohl R_{AB} als auch R_{CD} sind gestiegen.

Man erkennt, dass der Verlauf von R_{AB} und R_{CD} nahezu identisch sind. In den Zeitspannen, bei denen keine Spannung anliegt, fällt der Widerstand genau so, wie mit angelegter Spannung. Folglich hat der Stromfluss keinen

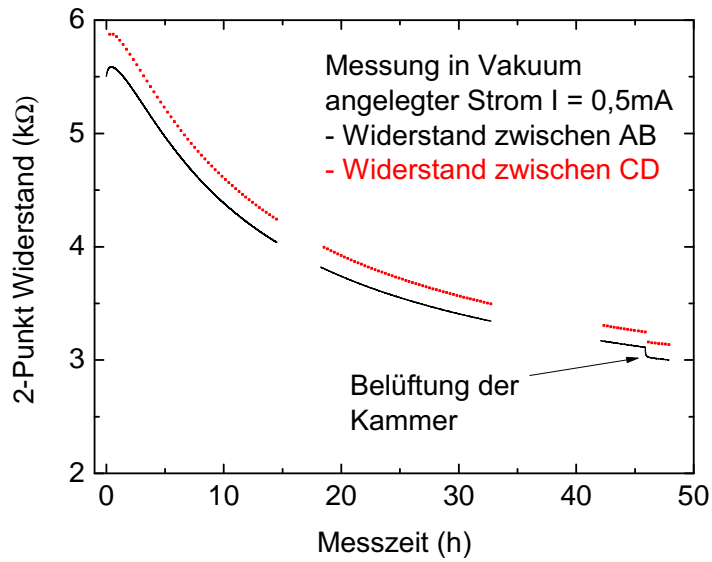


Abbildung 4.10: 2-Punkt-Widerstand einer ITO-NP-Schicht in Vakuum. Schwarz: R_{AB} (Strom ganze Zeit angelegt), rot: R_{CD} (kein Strom angelegt.)

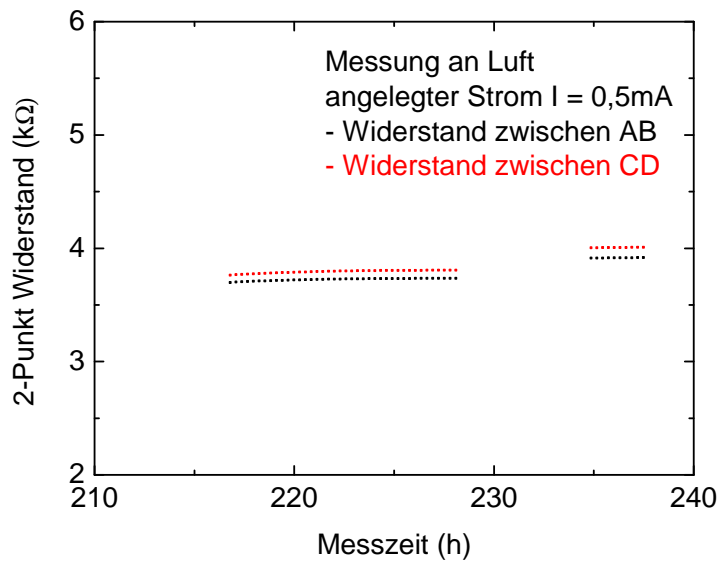


Abbildung 4.11: 2-Punkt-Widerstand einer ITO-NP-Schicht an Luft. Schwarz: R_{AB} , rot: R_{CD} .

Einfluss auf die Leitfähigkeit der ITO-Nanopartikel-Schichten. Die Stärke der Adsorption bzw. Desorption lässt sich durch die Porosität der Schichten und die damit verbundene große Anzahl der Oberflächen erklären, an denen Sauerstoff adsorbiert bzw. desorbiert werden kann. Wieso die Leitfähigkeit der Proben beim Evakuieren zunächst sinkt bzw. beim Belüften zunächst steigt, kann zur Zeit noch nicht erklärt werden.

4.2 Silizium- und Germanium-Nanopartikel

Die in dieser Arbeit untersuchten Silizium- und Germanium-Nanopartikel wurden in der Gasphase in einem Mikrowellenreaktor hergestellt (siehe Kapitel 2.1.2.2). Die Partikel wurden in Filtern aufgefangen und dann aus dem Reaktor entnommen. Bei Kontakt mit Luft oxidierten die Partikel jedoch sofort. Dadurch bestanden die Partikel aus einem Silizium- bzw. Germaniumkern und einer Siliziumoxid- bzw. Germaniumoxid-Hülle. Es handelte sich also um Core-Shell-Partikel.

4.2.1 Kompaktierte Nanopartikel

Die elektrischen Untersuchungen der Silizium- und Germanium-Nanopartikel wurden an Proben durchgeführt, die aus Nanopartikel-Presslingen hergestellt wurden. Abbildung 4.12 links) zeigt einen Pressling aus Silizium-Nanopartikeln. Bei der Herstellung eines solchen Presslings wurde das Nanopartikel-

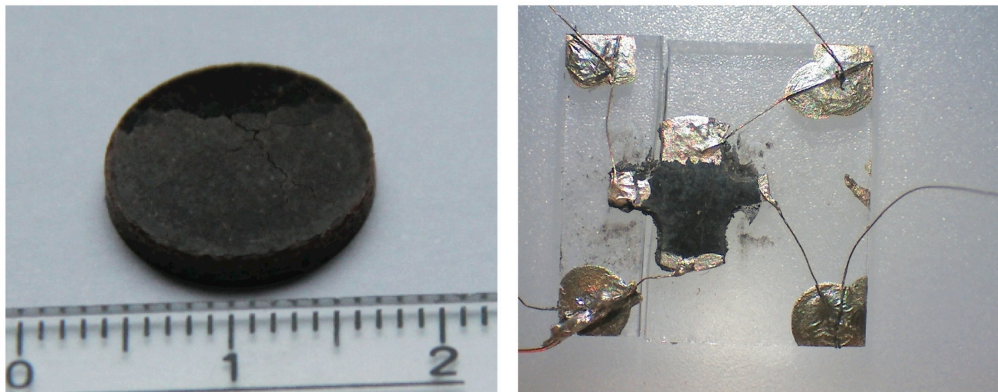


Abbildung 4.12: links) Silizium-Pressling, rechts) mit Hilfe von Silberleitpaste kontaktierter Germanium-Pressling.

Pulver in einer hydraulischen Presse bei einem Anpressdruck von 40 kN kompaktiert. In Abbildung 4.12 rechts) sieht man einen Germanium-Nanopartikel-Pressling, der auf die oben beschriebene Weise hergestellt wurde. Mechanisch

wurde er in die Form einer Halbleiter gebracht und mit Hilfe einer Silberleitpaste kontaktiert. Die Abbildungen 26 – 29 zeigen REM-Aufnahmen, die an Presslingen aus dotierten und undotierten Silizium- und Germanium-Nanopartikeln hergestellt wurden. Bei den beiden Presslingen die aus Silizium-Nanopartikeln bestehen (Abb. 4.13 und 4.14) kann man deutlich die einzelnen Partikel erkennen. Das bedeutet, dass die Partikel durch das Pressen

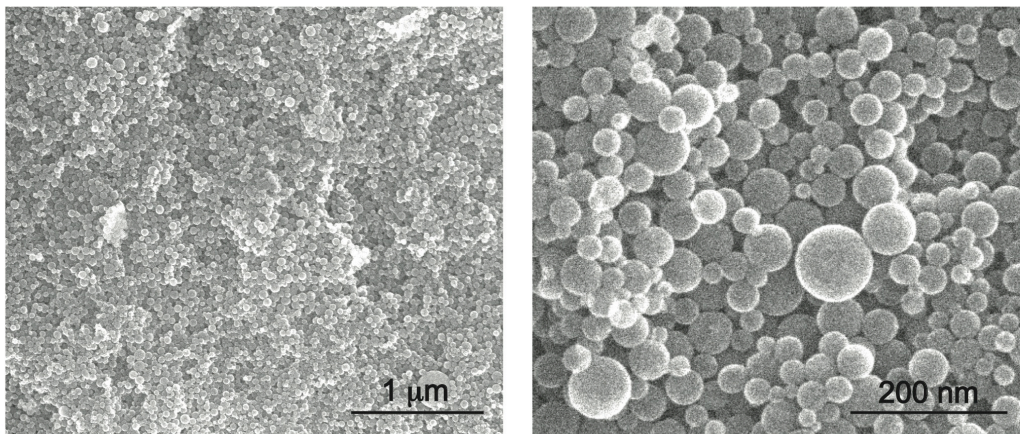


Abbildung 4.13: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Presslings aus undotierten Silizium Nanopartikeln.

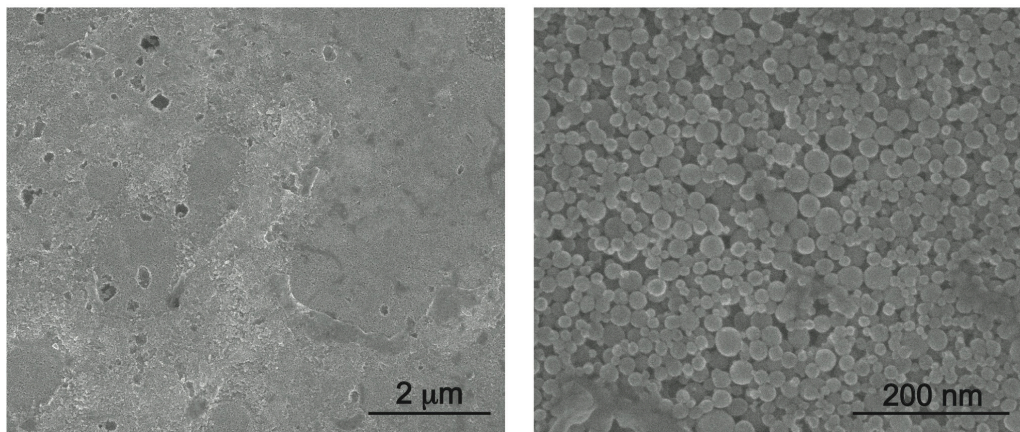


Abbildung 4.14: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Presslings aus Bor-dotierten Silizium Nanopartikeln.

gar nicht oder nur schwach schwach versintert sind. Im Gegensatz dazu ist bei den REM-Aufnahmen der Germanium-Nanopartikel (Abb. 4.15 und 4.16) eine deutliche Versinterung der Partikel zu erkennen.

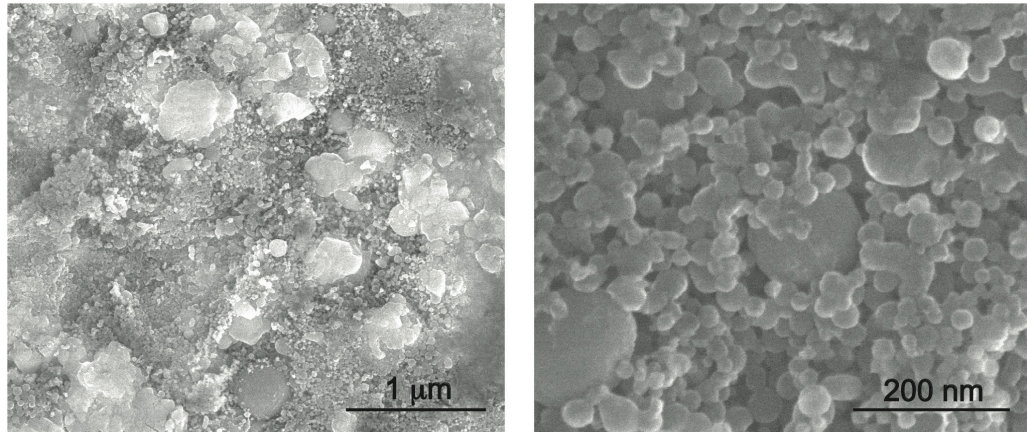


Abbildung 4.15: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Presslings aus undotierten Germanium Nanopartikeln.

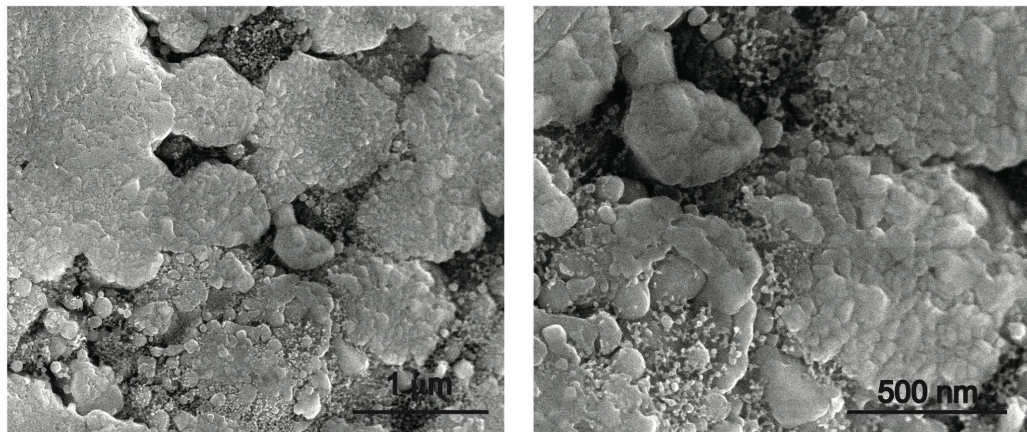


Abbildung 4.16: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Presslings aus Phosphor-dotierten Germanium Nanopartikeln.

4.2.2 Charakterisierung

An den Silizium- und Germanium-Presslingen wurden Hall-Messungen bei Magnetfeldern von bis zu 5T durchgeführt. Dabei wurde das Magnetfeld zwischen zwei Werten hin- und hergefahren, um (wie in Kap. 4.1.2 beschrieben) das Rauschen zu minimieren und die Drift vom Messsignal zu separieren. Aufgrund der Core-Shell-Struktur ist nur der Kern der Nanopartikel halbleitend (Si bzw. Ge), die Hülle jedoch isolierend (SiO_2 bzw. GeO_2). Legt man eine Spannung an ein nanopartikuläres System an, das aus solchen Partikeln besteht, hat man eine Serienschaltung von Tausenden sich abwechselnden Halbleitern und Isolatoren. Das erklärt die extrem hohen Widerstände dieser Proben. Bei Hallbars aus Germanium-Nanopartikel-Presslingen war der Raumtemperatur-Widerstand $R > 10 \text{ M}\Omega$, bei Proben aus Silizium-Nanopartikeln lag der Raumtemperatur-Widerstand im $\text{T}\Omega$ -Bereich. Dadurch ist das Verhältnis der angelegten Spannung zur Hallspannung sehr hoch (Größenordnungen höher als bei den in Kap. 4.1. beschriebenen ITO-NP-Schichten). Selbst nach mehrmaligen Optimierungen des Messaufbaus war es nicht möglich, ein Messsignal aus dem Rauschen zu extrahieren.

Optische Messungen bieten eine weitere Möglichkeit die Ladungsträgerkonzentration zu bestimmen (vergleiche Kap. 4.1.1). Da Halbleiter im Bereich ihrer Plasmakante nicht transparent sind, sind Transmissionsmessungen nicht möglich. Deshalb ermittelt man bei Halbleitern die Ladungsträgerkonzentration mit Hilfe von Reflexionsmessungen [Spitzer1957] (siehe Abb. 4.17). Auf diese Weise wurde in dieser Arbeit versucht die Ladungsträgerdichte von Silizium- und Germanium-Nanopartikeln zu bestimmen. In den Abbildungen 4.18 und 4.19 sind Reflexionsmessungen zu sehen, die an Nanopartikel-Presslingen durchgeführt wurden. Anschließend wurden die Presslinge in einer N_2 -Atmosphäre 60 Stunden lang bei 1000°C gesintert und die Reflexionsmessungen wiederholt. Man erkennt bei den nicht gesinterten Silizium-Proben (Abb. 4.18) eine Resonanz bei ca. 1200 cm^{-1} . Dies könnte man als die Plasmafrequenz interpretieren. Allerdings gibt es in diesem Wellenzahl-Bereich auch Absorptionsbanden, die auf Schwingungsmoden der Oberflächenmoleküle zurückgeführt werden können (z.B. gibt es bei 1203 cm^{-1} eine SiO_2 -Absorptionsbande [Bosomworth1957]). Es ist daher unklar, ob die starke Resonanz auf die Plasmakante oder auf die SiO_2 -Absorptionsbande zurückzuführen ist. Dass, zumindest beim undotierten Si-NP-Pressling, die Resonanz nach dem Sintern stärker geworden ist, deutet eher darauf hin, dass es sich um eine solche Absorptionsbande handelt (aufgrund eines minimalen Lecks könnte beim Sintern Sauerstoff an den Pressling gelangt sein und zur weiteren Oxidation geführt haben). Ein weiteres Indiz hierfür ist das Auftau-

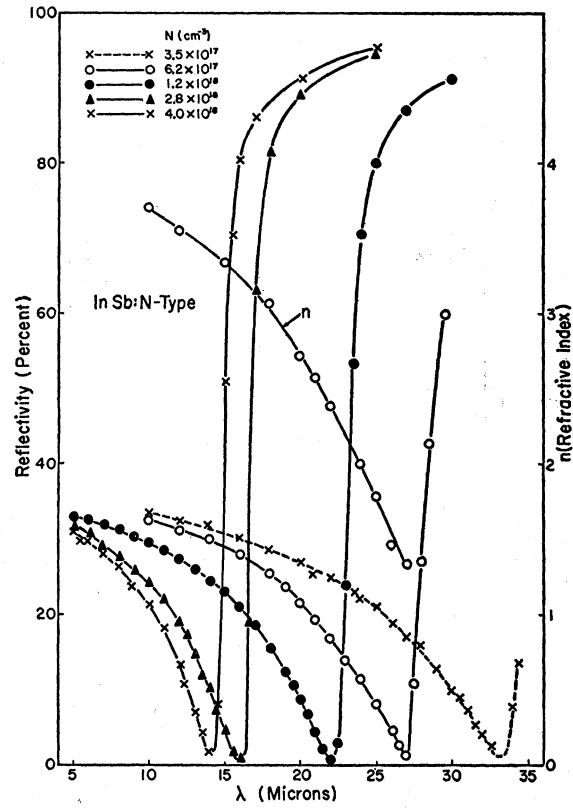


Abbildung 4.17: Reflexionsspektren von fünf verschiedenen n-typ InSb-Proben. Der angegebene Brechungsindex gehört zur Probe mit der Ladungsträgerdichte von $6,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. [Spitzer1957]

chen einer breiten Absorptionsbande im Bereich ($3200 \text{ cm}^{-1} - 3600 \text{ cm}^{-1}$), die eindeutig auf eine OH-Schwingungsmod zurückzuführen ist [Brodsky1977, Milekhin1999]. Beides deutet darauf hin, dass die Resonanz bei 1200 cm^{-1} nicht auf die Plasmakante, sondern auf eine SiO_2 -Absorptionsbande zurückzuführen ist.

Bei den Spektren der nicht gesinterten Germanium-Presslinge (Abb. 4.19 schwarze Kurven) sieht man bei ca. 1000 cm^{-1} eine deutliche Resonanz. Bei Absorptionsmessungen an $100 \mu\text{m}$ dicken GeO_2 -Schichten wurde eine starke Absorption zwischen 1300 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} und zwischen 790 cm^{-1} und 1070 cm^{-1} gemessen [Cohen1958], so dass damit die oben erwähnte Absorption bei ca. 1000 cm^{-1} erklärt werden könnte. Die Form dieser Resonanz kann jedoch nicht durch die, durch Schwingungsmoden verursachte, Absorption erklärt werden.

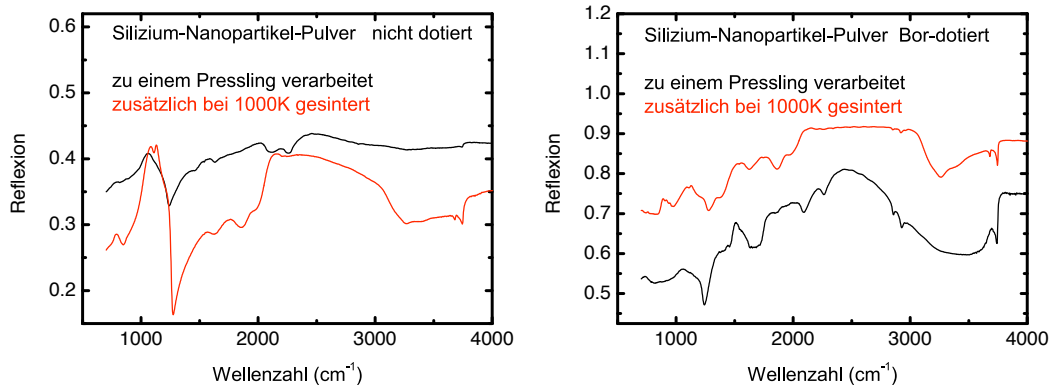


Abbildung 4.18: Reflexionsspektrum eines Presslings aus undotierten Silizium-Nanopartikeln (links) und Bor-dotierten Silizium-Nanopartikeln (rechts).

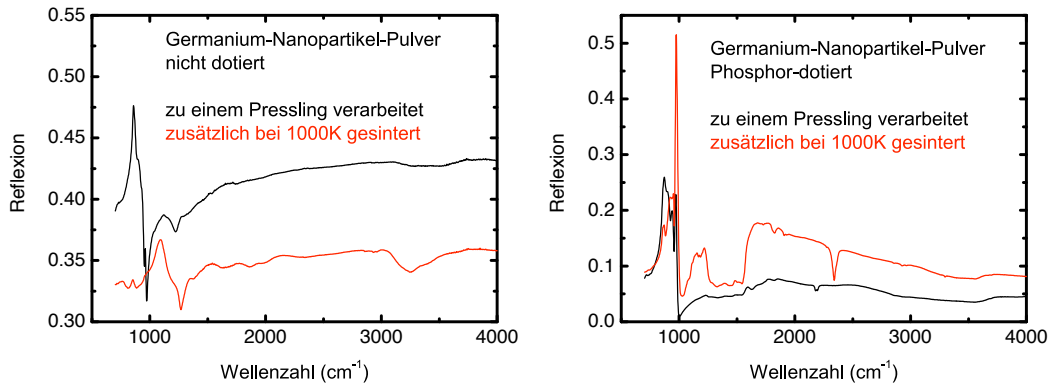


Abbildung 4.19: Reflexionsspektrum eines Presslings aus undotierten Germanium-Nanopartikeln (links) und Phosphor-dotierten Germanium Nanopartikeln (rechts).

Im Spektrum des gesinterten, nicht dotierten Germanium-NP-Presslings (Abb. 4.19 (links) rote Kurve) ist die Absorptionslinie bei 1000 cm^{-1} gar nicht mehr zu sehen. Dafür sieht man eine starke (abgeschwächt schon im Spektrum des nicht gesinterten Germanium-Presslings vorhandene) Absorption zwischen 1250 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} , die durch eine GeO_2 -Schwingung verursacht wird [Artacho1997]. Dies deutet darauf hin, dass die Nanopartikel des nicht dotierten Germanium-Presslings beim Sintervorgang durchoxidiert sind.

Im Spektrum des gesinterten, dotierten Germanium-NP-Presslings (Abb. 4.19 (rechts) rote Kurve) ist die Absorptionslinie bei 1000 cm^{-1} immer noch

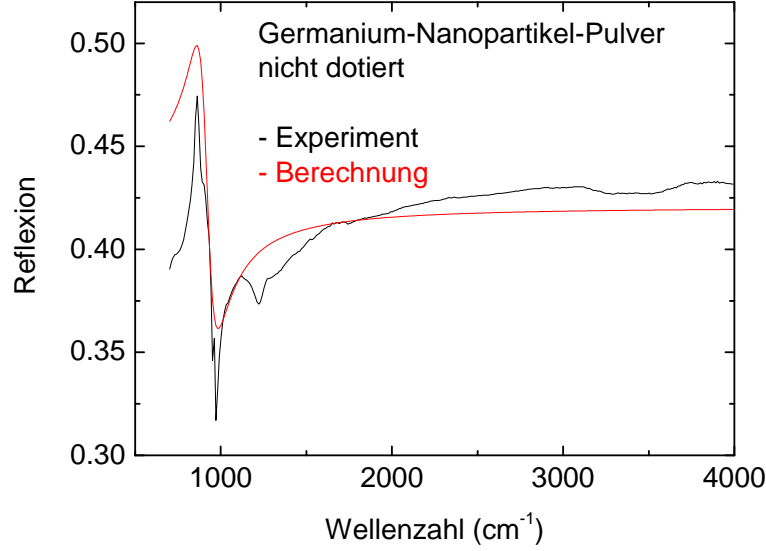


Abbildung 4.20: Reflexionsspektrum eines Presslings aus undotierten Germanium-Nanopartikeln. Schwarz: Experiment, rot: Fit.

zu sehen. Zusätzlich sieht man die durch eine GeO_2 -Schwingung verursachte Absorption zwischen 1250 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} . Diese Nanopartikel scheinen beim Sintervorgang nur teilweise oxidiert zu sein.

Da die, in den Spektren der Germanium-Nanopartikel-Presslinge beobachtete, Resonanz nicht durch Absorptionsbanden erklärt werden kann, liegt es nahe diese Resonanz als Plasmaresonanz zu interpretieren. Aus der energetischen Lage und der Form der Plasmaresonanz kann man die Ladungsträgerdichte berechnen. Wendet man für die dielektrische Funktion der Nanopartikel das Modell des Lorentzoszillators an, kann man den Verlauf der Reflexion der Nanopartikel berechnen und an die Messergebnisse anpassen. Dabei gilt für die dielektrische Funktion:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - i\gamma\omega}, \quad (4.11)$$

mit $\varepsilon_\infty(\text{Germanium}) = 16,2$ [Schäffler1997]. Die Ladungsträgerdichte n wird nun mittels

$$n = \frac{\omega_p^2 m_e \varepsilon_0}{e^2}, \quad (4.12)$$

berechnet. Dabei wird eine effektive Elektronenmasse von $m_e = 0,08 \cdot m_0$

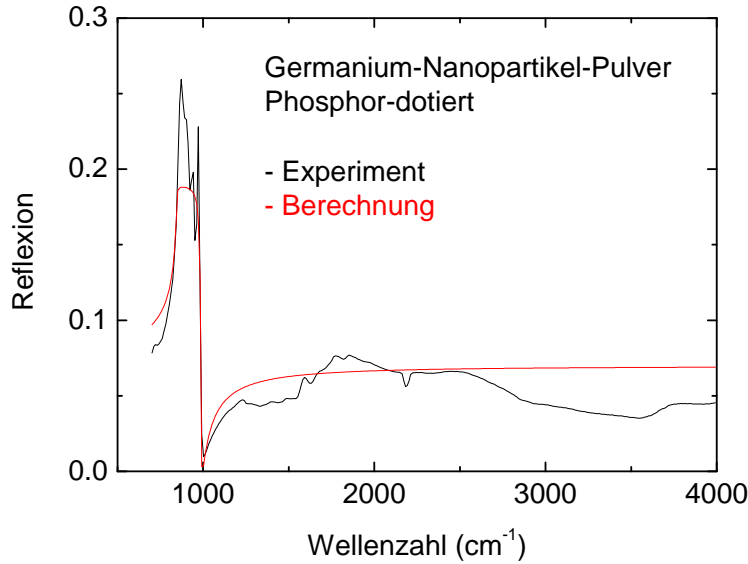


Abbildung 4.21: Reflexionsspektrum eines Presslings aus Phosphor-dotierten Germanium-Nanopartikeln. Schwarz: Experiment, rot: Fit.

verwendet [Schäffler1997]. Abbildung 4.20 zeigt das Reflexionsspektrum eines Presslings aus nicht dotierten Germanium-Nanopartikeln, Abbildung 4.21 eines Presslings aus Phosphor-dotierten Germanium-Nanopartikeln. Die schwarzen Kurven zeigen jeweils die gemessene, die roten Kurven die berechnete und an die Messwerte angepasste Reflexion. Es ergibt sich eine Ladungsträgerdichte von $n = 9,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ für die nicht dotierten Germanium-Partikel, bzw. $n = 3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für die dotierten Partikel. Diese Ergebnisse sind allerdings mit einem großen Fehler behaftet, wie man an der Abweichung der experimentellen und der berechneten Werte sieht. Der Fehler kann durchaus bis zu 100% betragen. Die Werte für $\omega_0 = 895 \text{ cm}^{-1}$ für undotierte und $\omega_0 = 845 \text{ cm}^{-1}$ für Phosphor-dotierte Germanium-Partikel liegen sehr nahe beieinander und zeigen, dass das Einschlusspotential in beiden Partikelsorten sehr ähnlich ist. Obwohl die Wellenzahl der Resonanzen der Reflexion, die in den Abb. 4.20 und 4.21 zu sehen sind, fast die gleiche ist, unterscheidet sich die Plasmafrequenz der dotierten und undotierten Partikel deutlich: $\omega_p = 1050 \text{ cm}^{-1}$ für undotierte Germanium-Partikel und $\omega_p = 2050 \text{ cm}^{-1}$ für Phosphor-dotierte Germanium-Partikel. Dies ist in diesem Fall nur an der Form der Resonanz zu erkennen, scharf für undotierte Partikel (Abb. 4.20) und breit für dotierte Partikel (Abb. 4.21). Aufgrund des Anteils des Phosphors in den, bei der Herstellung der Partikel verwendeten, chemischen

Ausgangsstoffen wäre eine Dotierstoffkonzentration von $9,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zu erwarten. Der Grund für den starken Unterschied zwischen der gemessenen Ladungsträgerkonzentration und der Dotierstoffkonzentration könnte im „Self-Purification“-Mechanismus begründet sein [Dalpian2006]. Dieser bewirkt, dass sich Dotieratome an der Oberfläche von Nanopartikeln ansammeln. Kommt es wie bei Germanium-Nanopartikeln zur Oxidation der Oberfläche, können diese, in der Oxidhülle gefangenen, Dotieratome nicht zur Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration beitragen. Auf diese Weise trägt nur der Teil der Dotieratome zur Ladungsträgerkonzentration, der sich im Germanium-Kern befindet.

4.2.3 FIB-strukturierte Proben

Das Ziel der Probenstrukturierung mit Hilfe der Focused Ion Beam Anlage (FIB) war es kleinere und besser definierte Hallbars aus Silizium- und Germanium-Nanopartikel-Presslingen herzustellen. Durch die verbesserte Probenstruktur sollte vermieden werden, dass die Hallspannung zu stark durch, aus der Ungenauigkeit der Probengeometrie sich ergebende, zusätzliche Signale überlagert wird. Es sollte außerdem das Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu den in Abb. 4.12 gezeigten, mechanisch aus Presslingen hergestellten Hallbars deutlich verbessert werden.

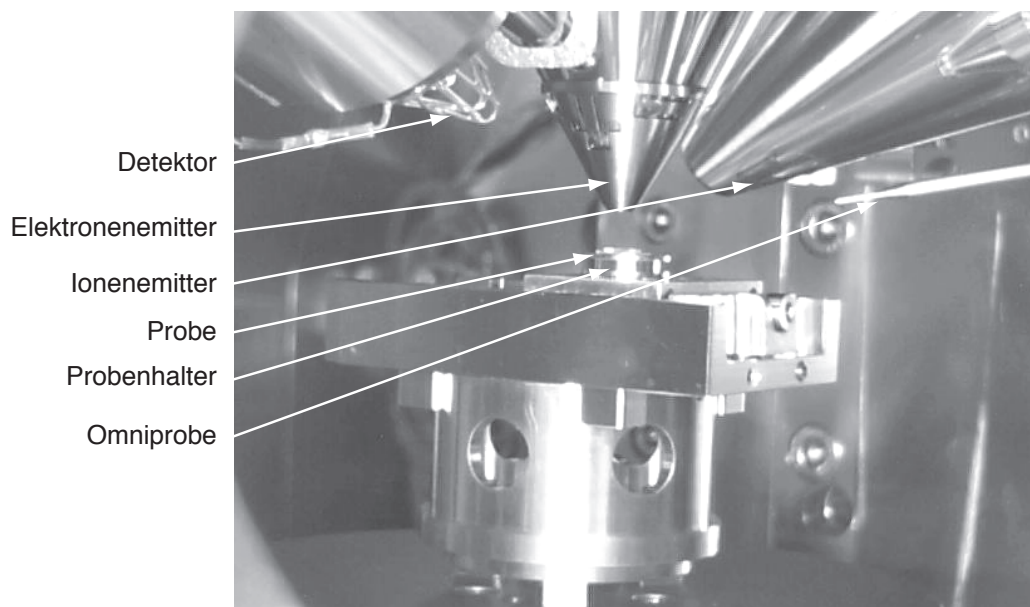


Abbildung 4.22: CCD-Bild der Focused Ion Beam Anlage. Die CCD-Kamera befindet sich innerhalb der Kammer.

In Abbildung 4.22 ist eine CCD-Aufnahme des Innenraums der FIB gezeigt. Dabei handelt es sich um eine Cross Beam Anlage, bei der eine FIB-Einheit mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) kombiniert wird. Der Elektronenemitter und der Ionenemitter stehen in einem Winkel von 45° zueinander. Die Ionenquelle emittiert positiv geladene Gallium-Ionen. Diese werden auf Energien von bis zu 30 keV beschleunigt bevor sie auf das Probenmaterial treffen. Beim Auftreffen des Strahls auf die Probe werden Atome aus dem Probenmaterial herausgeschlagen. Auf diese Weise können Oberflächenschichten gezielt abgetragen werden. Diese Art der Probenbearbeitung wird meist bei mittleren bis starken Ionenströmen von ca. 100 pA - 20 nA durchgeführt, um eine möglichst kurze Prozessierungszeit zu ermöglichen. Außer der Probenbearbeitung ist es durch Abtasten der Probenoberfläche durch den Ionenstrahl auch möglich ein Bild der Probe zu erzeugen. Dies geschieht bei niedrigen Ionenströmen von ca. 10 pA, um die Oberfläche der zu untersuchenden Probe möglichst nicht zu beschädigen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit Platin und SiO_2 abzuscheiden. Dabei wird durch eine Injektionsnadel ein Precursorgas eingeleitet, das Platin bzw. Silizium und Sauerstoff enthält. Durch Beschuss mit Ga-Ionen wird dieses Gas dann in Atome zerlegt, die sich auf der Oberfläche niederschlagen. So können definierte Oberflächen ohne zusätzliche Lithographieschritte beschichtet werden.

Um aus den Nanopartikel-Presslingen Hallbars herzustellen, wurde zunächst aus einem Pressling eine Lamelle herausgeschnitten. Dazu wurde das die Lamelle umgebende Material mit Hilfe eines Ga-Ionen-Strahls entfernt. Eine dünne Manipulationsspitze wurde nun so positioniert, dass sie die Lamelle berührte. Die Stelle, an der die Spitze die Lamelle berührt, wurde mit Platin bedampft. Auf diese Weise wurden Manipulationsspitze und Lamelle miteinander verbunden. Anschließend wurde die Lamelle vom restlichen Pressling abgetrennt (Abb. 4.23 a). Die Lamelle wurde nun auf ein vorstrukturiertes Substrat mit Kontakten für eine Hallbar gelegt (Abb. 4.23 b). Platin wurde jetzt so deponiert, dass die Lamelle sowohl elektrisch mit den vorgegebenen Leiterbahnen kontaktiert als auch mechanisch befestigt wurde (Abb. 4.23 c). Dabei wurde jedoch auch in der Umgebung der Kontakte eine zwar sehr dünne, dennoch störende Platinschicht deponiert. Diese wurde mit dem Ionenstrahl so weggesputtert, dass Kurzschlüsse vermieden wurden (Abb. 4.23 d). Die Probe konnte nun auf einem Chipcarrier befestigt und gebondet werden. Auch bei den auf diese Weise hergestellten Proben war es jedoch nicht möglich das Signal-Rausch-Verhältnis so weit zu reduzieren, dass man eine Hallspannung bestimmen konnte. Es ist daher weder bei den mechanisch hergestellten noch bei den mit Hilfe der FIB strukturierten Proben möglich gewesen eine Hallspannung zu bestimmen. Die Si/Ge-Nanopartikel sind zu

hochomig als das man mit Hilfe von Hall-Messungen Rückschlüsse auf ihre elektronischen Eigenschaften ziehen könnte. Die Untersuchungen zeigen jedoch, dass es möglich ist mit Hilfe der FIB-Strukturierung, exakt definierte Probenstrukturen mit einer Genauigkeit unterhalb von $1\mu m$ herzustellen. Diese Untersuchten erwiesen sich als sehr hilfreich, um die Probenprozessierung von ITO-Nanopartikel-Schichten entscheidend zu verbessern und somit die Messgenauigkeit zu erhöhen (vergleiche Abbildung 5(a) (ursprüngliche Probengeometrie) und Abbildungen 5.3 und 5.4 (verbesserte Probengeometrie)).

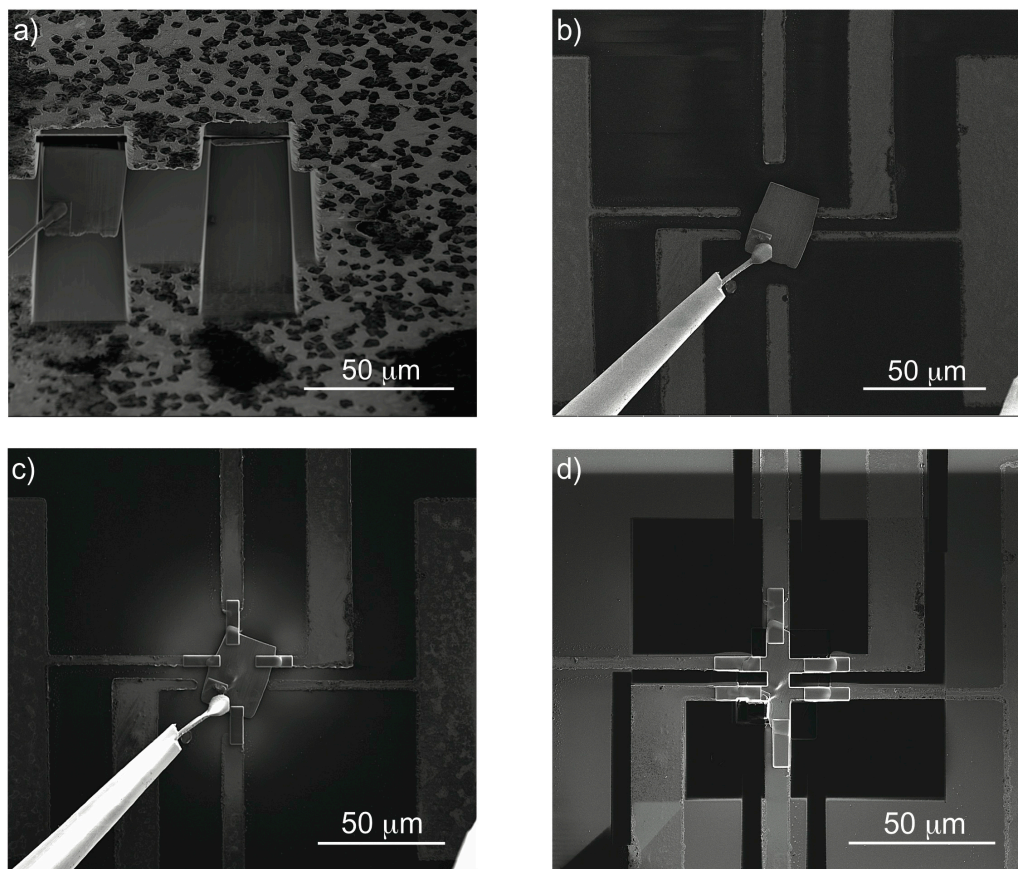


Abbildung 4.23: a) Eine Ge-NP-Lamelle wird an der Manipulationsspitze fixiert und vom Pressling entfernt b) Die Lamelle wird auf ein vorstrukturiertes Substrat abgelegt c) Pt-Kontakte werden angefertigt d) Die Lamelle wird in eine Hallbar-Form gebracht, indem das überschüssige Material entfernt wird. Gräben werden gezogen, um Kurzschlüsse zu unterbinden.

5 Magnetowiderstand in nanoporösen Systemen

In diesem Kapitel wird die Änderung des Längswiderstandes nanoporöser Systeme bei Anwesenheit eines Magnetfeldes diskutiert. Hierbei werden zwei Systeme untersucht: auf ein Substrat aufgedruckte ITO-Nanopartikel und durch Herausätzen von Silber aus einer Gold-Silber-Legierung entstandenes nanoporöses Gold. Beide Systeme werden bei Magnetfeldern von 0 T bis 12 T und Temperaturen zwischen 2 K und 300 K untersucht.

5.1 Messaufbau

Die Magnetowiderstandsmessungen wurden in einem „Variable Temperature Insert“-Probenstab (VTI) durchgeführt. Dieser Probenstab wird in einen Helium-gekühlten Magnetskryostaten eingeführt. In diesem Probenstab ist es möglich die Temperatur der Probe zwischen 2 K und 300 K zu variieren. Um die Probe abzukühlen, wird zunächst He-Austauschgas in den Probenstab eingefüllt. Unter ca. 10 K wird das komplette Austauschgas von einem kleinen Stück Aktivkohle absorbiert. Um unter 10 K zu kommen, wird über ein dünnes Röhrchen, dessen Ende sich im Heliumbad befindet, Helium gesaugt und so der Wärmetauscher abgekühlt. Durch das Abpumpen des Helium entsteht ein Unterdruck, der bewirkt, dass die Siedetemperatur des Heliums sinkt. So ist es möglich Temperaturen bis zu 2 K zu erreichen. Um die Probe zu heizen, ist um den Wärmetauscher eine Heizspirale gelegt. Im Temperaturbereich zwischen 2 K und 100 K wird die gewünschte Temperatur eingestellt, indem man den Wärmetauscher mit Helium kühlt und gleichzeitig gegenheizt. Im Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K wird die Temperatur nur mit Hilfe der Heizung erreicht. Der sehr kleine, jedoch trotzdem vorhandene thermische Kontakt mit der Umgebung reicht zum Kühlen der Probe. Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Aufbau des Probenstabs, dessen Funktionsweise oben beschrieben wurde.

Um temperaturabhängige Magnetowiderstandsmessungen durchzuführen, wird die Probe zunächst wie oben beschrieben, abgekühlt. Dann wird mit Hilfe einer Source Measurement Unit (SMU) ein konstanter Strom angelegt.¹ Jetzt wird das Magnetfeld zwischen -12 T und +12 T durchgefahen und da-

¹Man legt einen konstanten Strom an, da es dadurch möglich ist durch zusätzliche Messung der Querspannung, die temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration zu bestimmen. Legte man eine konstante Spannung an, müsste zusätzlich die Stromstärke gemessen werden.)

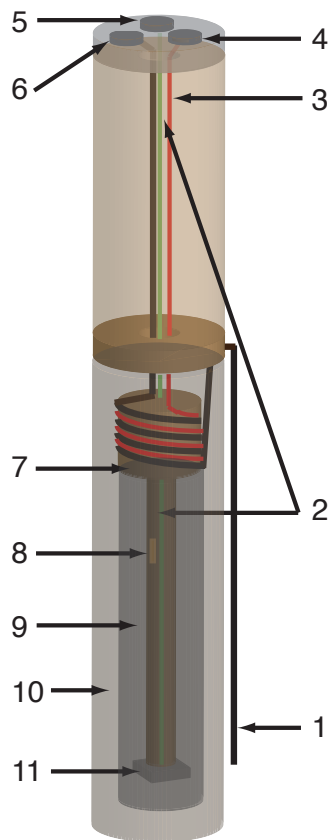


Abbildung 5.1: VTI Probenstab: 1) He-Ansaug-Röhrchen; 2) Anschlussdrähte zum Chipsockel; 3) Heizdraht; 4) Anschluss für Heizung; 5) Anschluss Chipsockel; 6) Anschluss für Pumpe (Ventil); 7) Wärmetauscher; 8) Aktivkohle; 9) Strahlungsschild; 10) Rohrgehäuse; 11) Chipsockel mit Probe

bei die Quer- und Längsspannung aufgenommen. Abbildung 5.2 zeigt den eben beschriebenen Messaufbau.

5.2 ITO-Nanopartikel-Schichten

Die Herstellung der hier untersuchten ITO-NP-Schichten wurde in Kap. 4.1 beschrieben. Die Herstellung der zu untersuchenden Hallbars wurde jedoch im Vergleich zu den in Kapitel 4 (Abb. 5(a)) gezeigten Messungen deutlich verbessert.

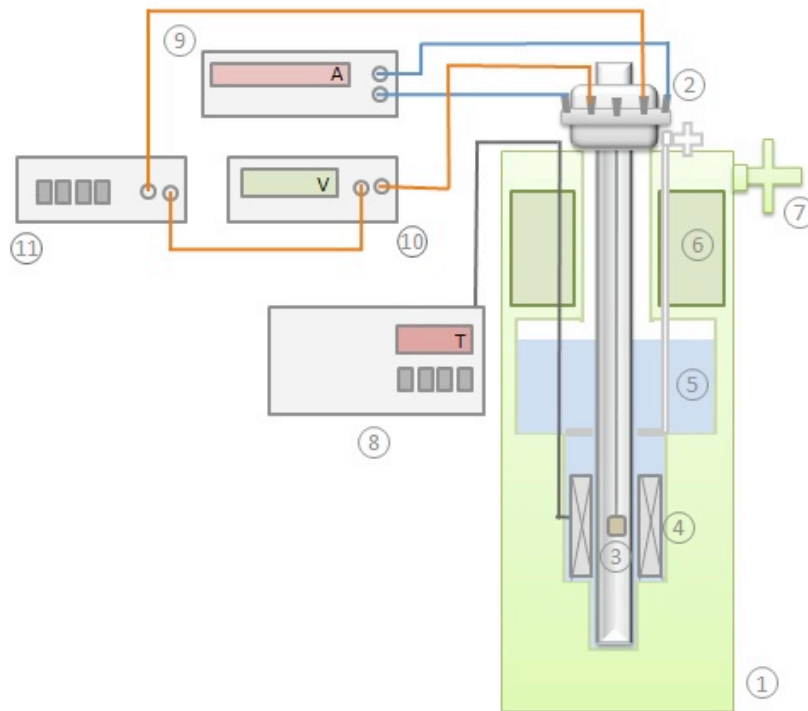


Abbildung 5.2: Kryostat mit supraleitendem Magnet: 1) Kryostat; 2) Probenstab mit BNC-Anschlüssen; 3) Chipsocket mit Probe; 4) Supraleitende Spulen; 5) Heliumreservoir; 6) Stickstoffreservoir; 7) Vakuumventil; 8) Netzgerät; 9) SMU; 10) Voltmeter; 11) Verstärker. Bild: [Weißbon2010]

5.2.1 Probenpräparation

Die hier untersuchten Hallbars aus ITO-Nanopartikeln wurden mit Hilfe einer Focused Ion Beam (FIB) hergestellt. Dabei wurden mit Hilfe von Gallium-Ionen ITO-Nanopartikel abgetragen und auf diese Weise Gräben in der ITO-NP-Schicht hergestellt. So konnte eine Hallbar mit einem $400\ \mu\text{m}$ langen und $50\ \mu\text{m}$ breiten Leitkanal hergestellt werden. Die Kontaktflächen der Spannungsbegriffe sind $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ groß. Abbildung 5.3 zeigt ein mit dem Ionenstrahl aufgenommenes Bild einer Hallbar. Die Abgrenzung zum Rest der ITO-NP-Schicht wurde erreicht, indem das unmittelbar angrenzende Material mit Hilfe der FIB entfernt wurde.

Nach der Herstellung der Hallbar wurde diese auf einen Chipcarrier geklebt und mit Hilfe von Bonddrähten kontaktiert. Abbildung 5.4 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der bereits kontaktierten Hallbar. Da an dem Sockel, in den der Chipcarrier eingebaut wurde, genügend Kontakte frei wa-

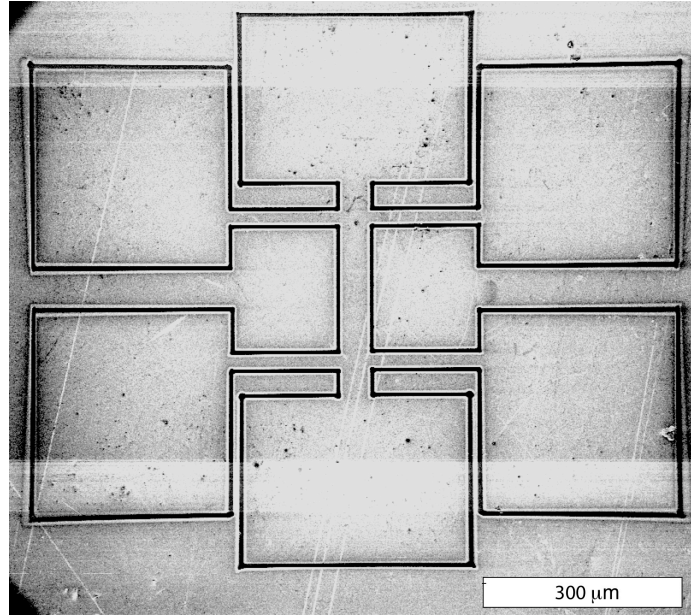


Abbildung 5.3: Ionenbild einer ITO-Nanopartikel-Hallbar

ren, wurden jeweils zwei Bonds pro Kontakt gesetzt. Auf diese Weise konnte die Wahrscheinlichkeit des Ausfalls eines Kontakts deutlich verringert und somit die Funktionsfähigkeit der Probe sichergestellt werden.

5.2.2 Messergebnisse

In Abbildung 5.5 ist der Magnetowiderstand einer ITO-Nanopartikel-Schicht gezeigt. Dabei wurde der Widerstand $R(B)$ der Schicht bei Feldern $B = -12\text{ T} \dots +12\text{ T}$ gemessen. Den Magnetowiderstand erhält man aus:

$$\Delta R/R = \frac{R(B) - R(0\text{ T})}{R(0\text{ T})}. \quad (5.1)$$

Man erkennt deutlich, dass $\Delta R/R$ für alle Temperaturen negativ ist und dass der Betrag des Magnetowiderstandes $|\Delta R/R|$ mit zunehmendem Magnetfeld größer wird. Auch deutlich zu erkennen ist, dass der Betrag des Magnetowiderstandes mit zunehmender Temperatur kleiner wird, bis er bei Raumtemperatur kaum noch vorhanden ist. Eine ähnliche Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes wurde u.a. von G. Bergmann für dünne Mg-Filme gefunden [Bergmann1982]. Dieses Temperaturverhalten lässt sich erklären, wenn man bedenkt, dass der negative Magnetowiderstand durch schwache Lokalisierung verursacht wird (siehe Kap. 2.4.2). Ein Elektron kann, indem es an Störstellen

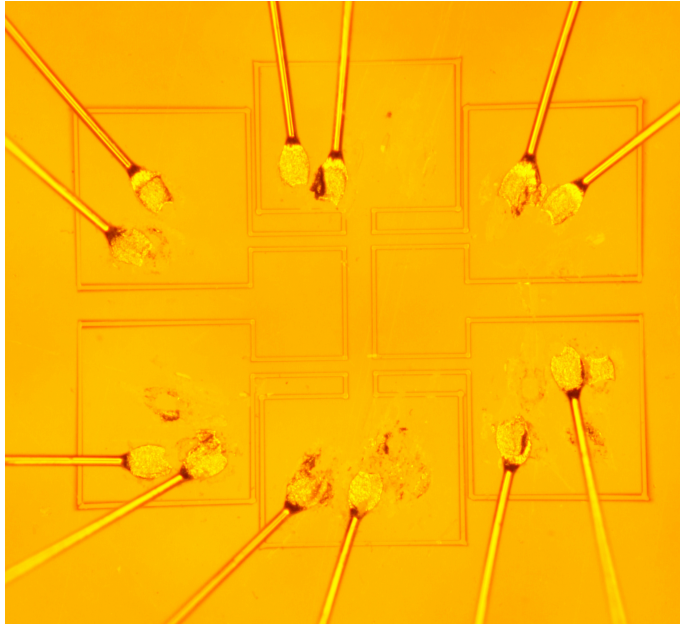


Abbildung 5.4: Lichtmikroskopisches Bild einer gebondeten ITO-Nanopartikel-Hallbar

elastisch gestreut wird, einen geschlossen Pfad zurück zu seinem Ausgangspunkt durchlaufen. Diesen Pfad kann es im - und gegen den Uhrzeigersinn durchlaufen. Erhält es währenddessen seine Phase, so kann es mit sich selbst konstruktiv interferieren. Dadurch kommt es zu einer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an seinem Ausgangspunkt und damit zur Lokalisierung. Um seine Phase zu erhalten, darf das Elektron nur elastisch gestreut werden. Im Falle inelastischer Streuung kommt es zum Verlust der Phase und es findet keine konstruktive Interferenz mehr statt. Mit steigender Temperatur verringert sich aufgrund verstärkter Elektron-Phonon-Streuung die Phasenkohärenzlänge der Elektronen. Dadurch nimmt die Stärke der Lokalisierung und damit einhergehend der Betrag des Magnetowiderstandes ab.

Bei Metallen mit leichter Unordnung ist Elektron-Phonon-Streuung der dominierende Effekt [Rammer1986, Belitz1995, Gershenson1999] der zur Phasendekohärenz führt. Da die ITO-Nanopartikel-Schichten einem solchen System entsprechen, ist auch hier davon auszugehen, dass Elektron-Phonon-Streuung die Dekohärenz der Elektronen verursacht. Durch die zunehmende Anzahl der Phononen nimmt die phasenzerstörende Streuung mit steigender Temperatur zu bis es ab einer Temperatur $T \approx 200 \text{ K}$ zur kompletten Aufhebung der schwachen Lokalisierung kommt.

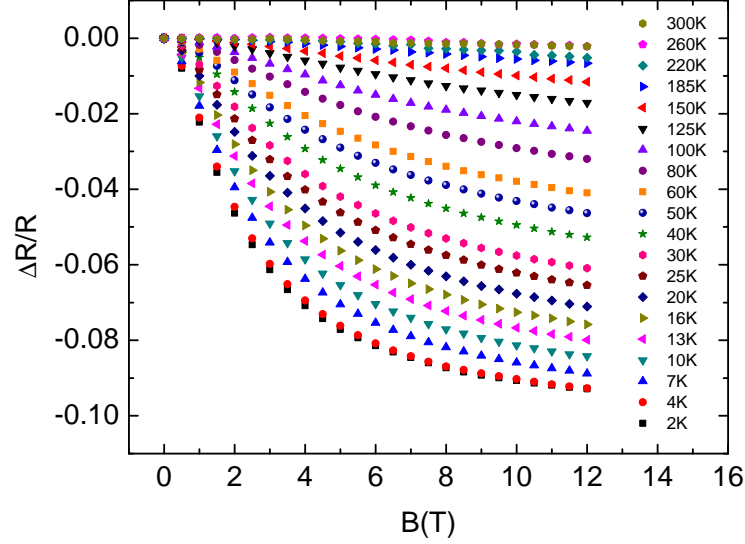


Abbildung 5.5: Magnetowiderstand von ITO-Nanopartikel-Schichten bei Magnetfeldern $B = 0 \text{ T} - 12 \text{ T}$ und Temperaturen von 2 K bis 300 K

In ihrer Arbeit leiten D. S. Golubev und A. D. Zaikin die Magneto-leitfähigkeit für 1D- und 2D-Arrays aus metallischen Quantenpunkten (quantum dots QDs) her. In diesem Model sind die QDs in einem regelmäßigen Array angeordnet (Breite: M Zellen, Länge: N Zellen) und benachbarte QDs über Barrieren miteinander verbunden, an denen Elektronen gestreut werden können. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Partikel hinreichend groß sind und daher für die energetischen Abstände zwischen benachbarten Zuständen eines jeden Quantenpunkts gilt: $\delta_n < k_B T$. Golubev und Zaikin betrachten nun das diffusive Regime (Angaben in CGS):

$$E_{Th} \lesssim \frac{1}{\tau_\varphi} + \frac{1}{\tau_H} \lesssim \frac{1}{\tau_D}. \quad (5.2)$$

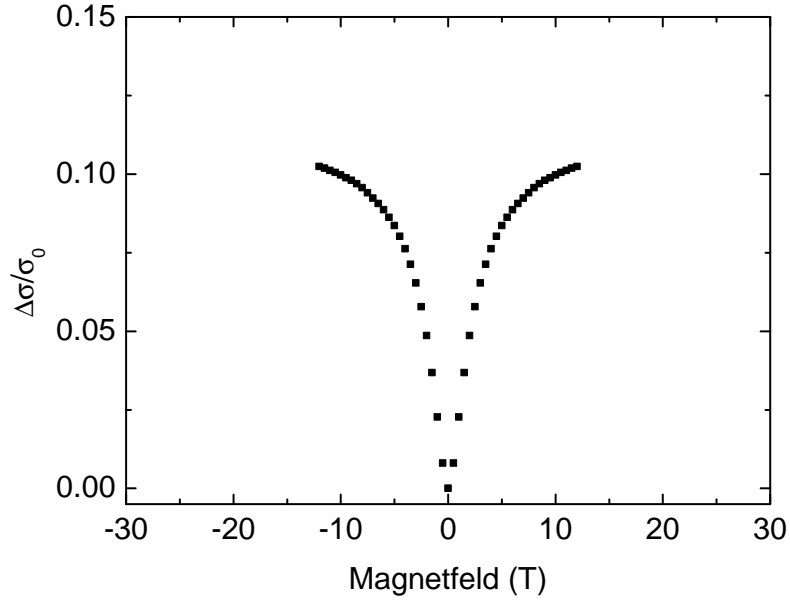


Abbildung 5.6: $\Delta\sigma/\sigma_0$ aufgetragen gegen das Magnetfeld (B), gemessen bei 2 K

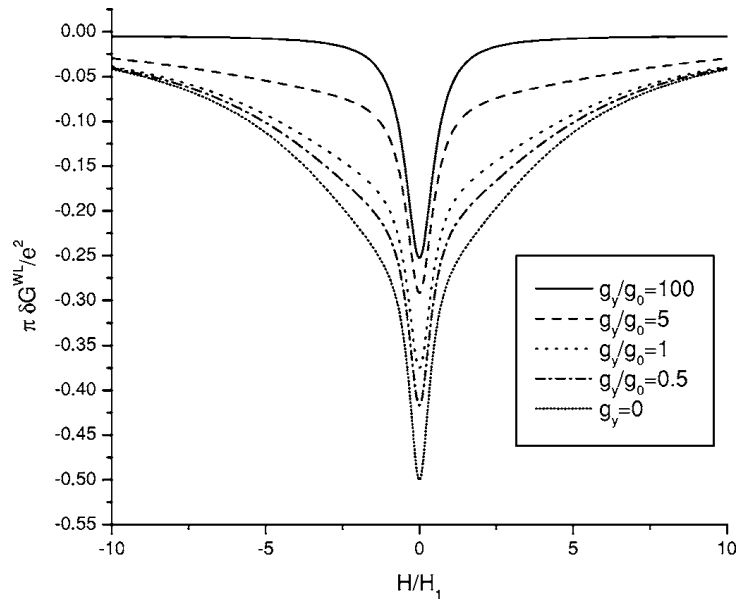


Abbildung 5.7: δG aufgetragen gegen H/H_1 für ein 2D-Array aus Metall-Nanopartikeln [Golubev2006]

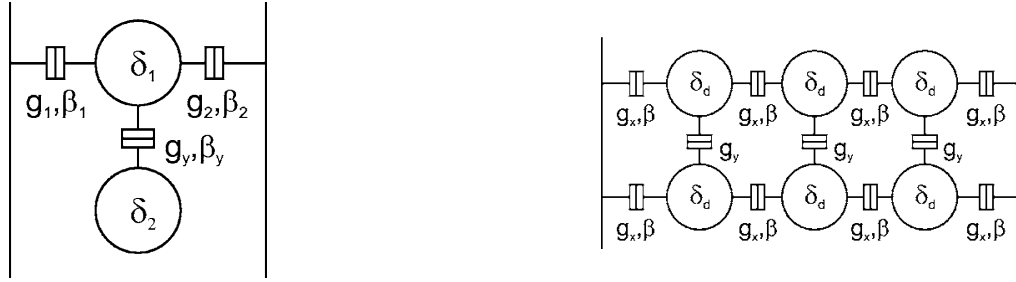


Abbildung 5.8: (a) System mit 2 Quantenpunkten - Teilsystem von (b), (b) 2D Array aus Quantenpunkten mit dimensionslosen Leitwerten g_x, g_y und dem Fano-Faktor β [Golubev2006].

Dabei sind:

$E_{Th} = \pi^2/2N^2\tau_D$	Thouless-Energie
$\tau_D = 2\pi/g\delta_d$	Verweilzeit
τ_φ	Dephasierungszeit
$\tau_H = 1/16\alpha B^2$	Dephasierungszeit aufgrund des Magnetfeldes
b	geometrischer Faktor
l_e	elastische freie Weglänge
d	Durchmesser des QD
$\alpha = b(e^2/\hbar^2 c^2)v_F d^2 \min\{l_e, d\}$	

Für eine $N \times M$ QD-Matrix ergibt sich:

$$\delta G^{WL} = -\frac{e^2}{2\pi^2} \frac{M}{N} \left(\ln \frac{\tau_H \tau_\varphi}{\tau_D (\tau_H + \tau_\varphi)} + 2,773 - \pi\beta \right), \quad (5.3)$$

mit dem Fano-Faktor β .

Mit Gleichung 5.3 lässt sich der Verlauf der Magnetoleitfähigkeit in einem 2D-Array aus Metall-Nanopartikeln berechnen. Beim Hochskalieren auf ein 3D-Array ändert sich der qualitative Verlauf nicht [Golubev2006], so dass man aus der Übereinstimmung in den Abbildungen 5.6 und 5.7 schließen kann, dass der in [Golubev2006] beschriebene - den in ITO-Nanopartikeln auftretenden Magnetotransport gut beschreibt. Die Theorie sagt außerdem vorher, dass die reziproke Dephasierungszeit proportional zum Quadrat des angelegten Magnetfeldes ist $\frac{1}{\tau_H} \propto B^2$. Die Beziehung zwischen δG^{WL} und

den Dephasierungszeiten ist laut [Golubev2006]:

$$\delta G^{\text{WL}} \propto -\frac{1}{1/\tau_D + 1/\tau_\varphi + 1/\tau_H} \quad (5.4)$$

- Für den Grenzfall $B \rightarrow \infty$ geht $\frac{1}{\tau_H}$ gegen unendlich. Die Lokalisierung wird durch das Magnetfeld aufgehoben und damit wird $\delta G^{\text{WL}} = 0$.
- Für $B = 0$ ist $1/\tau_H = 0$, damit ergibt sich: $\delta G^{\text{WL}} \propto -\frac{1}{1/\tau_D + 1/\tau_\varphi}$.

Abbildung 5.6 zeigt die Magnetoleitfähigkeit $\Delta\sigma/\sigma_0$ bei einer Temperatur $T = 2\text{K}$. Aufgetragen ist dabei $\Delta\sigma/\sigma_0$ gegen das Magnetfeld. Dabei gilt:

$$\Delta\sigma/\sigma_0 = \frac{\sigma(B) - \sigma_0}{\sigma_0}. \quad (5.5)$$

In Abbildung 5.7 ist, für das in Abb. 5.8 a gezeigte System, δG^{WL} gegen H/H_1 aufgetragen. H_1 entspricht dabei dem Magnetfeld, bei dem die schwache Lokalisierung im ersten Nanopartikel (Abb. 5.8 a) effektiv unterdrückt wird [Golubev2006]. Bei dem Feld H_1 ist δG^{WL} in etwa auf die Hälfte von $\delta G^{\text{WL}}(B = 0\text{ T})$ gefallen.

Der Vergleich der Magnetoleitfähigkeiten $\Delta\sigma/\sigma_0$ in Abbildung 5.6 mit δG^{WL} in Abbildung 5.7 ($g_y/g_0 = 1$ bzw. $g_y/g_x = 1$) zeigt, dass die Messergebnisse eine gute qualitative Übereinstimmung mit der Theorie zeigen [Golubev2006].

Damit lässt sich die Magnetfeldabhängigkeit der gemessenen Werte überprüfen und mit der Theorie vergleichen. Abbildung 5.9 zeigt den Einfluss des Magnetfeldes auf die Magnetoleitfähigkeit für verschiedene Temperaturen. Punkte zeigen die Messwerte, durchgezogene Linien die berechneten Werte. Die Magnetoleitfähigkeit wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit Golubev *et al.* berechnet, indem $\Delta\sigma$ durch $\sigma_{\text{max}} = \sigma$ (für $B \rightarrow \infty$) anstatt durch $\sigma_0 = \sigma(B = 0)$ geteilt wird. Es wurden zwei Fitparameter benutzt: σ_{max} und der Exponent x in der Magnetfeldabhängigkeit von $\frac{1}{\tau_H} \propto B^x$. Für alle Temperaturen wurde die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für $x = 1,6$ gefunden. Damit weicht der Wert leicht von dem theoretisch vorhergesagten Wert $x = 2$ ab. Bei der Berechnung von $\Delta\sigma/\sigma_{\text{max}}$ wird σ_{max} als Fitparameter so gewählt, dass Gl. 5.4 den Verlauf von $\Delta\sigma/\sigma_{\text{max}}$ möglichst gut wiedergibt (man erhält $\sigma(B \rightarrow \infty) \approx 1,01 \cdot \sigma(12\text{ T})$). Dabei findet man das erstaunliche Ergebnis, dass bei hohen Feldern ($B > 6\text{ T}$) $|\Delta\sigma/\sigma_{\text{max}}|$ mit steigender Temperatur zunimmt (Abb. 5.9). Dieses Ergebnis ist allerdings mit

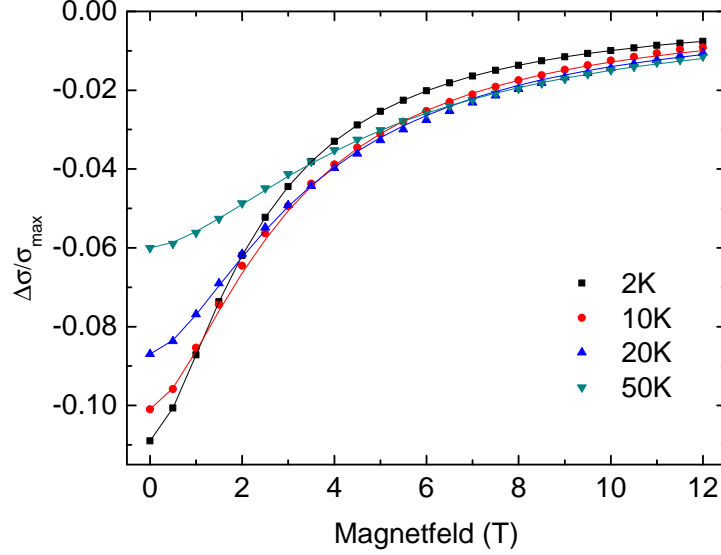


Abbildung 5.9: Einfluss des Magnetfeldes auf $\Delta\sigma/\sigma_{max}$ bei T=2 K: schwarz, T=10 K: rot, T=20 K, T=50 K. Messergebnisse sind als Punkte, Fit als durchgezogene Linie eingezeichnet.

einer gewissen Unsicherheit behaftet, da unklar ist, ob die Werte für σ_{max} , bei denen Gl. 5.4 besonders gut erfüllt wird, auch mit den tatsächlichen Werten für $\sigma(B \rightarrow \infty)$ übereinstimmen.

In einer weiteren Arbeit [Golubev2008] berechnen Golubev und Zaikin τ_φ und kommen zu dem Schluss, dass τ_φ bei $T < 1/\tau_D$ einen endlichen Sättigungswert erreicht. Dies konnte bereits experimentell gezeigt werden [Pivin1999, Huibers1999, Hackens2005]. Erste Hinweise darauf, dass dies auch in den ITO-NP-Schichten der Fall ist, liefert die Abhängigkeit der Stärke des Magnetowiderstandes von der Temperatur (Abb 5.10). Dort ist der Magnetowiderstand bei $B = 12$ T für Temperaturen von 2 K bis 300 K gezeigt. Man erkennt, dass $|\Delta R/R|$ mit fallender Temperatur zunimmt. Die Werte für 1,9 K und 4 K sind jedoch nahezu gleich. Um zu verifizieren, ob im Temperaturbereich $T < 5$ K der Magnetowiderstand tatsächlich zur Sättigung kommt, muss dieser Temperaturbereich deutlich genauer untersucht werden.

Für isotrope Materialien lassen sich mit Hilfe temperaturabhängiger Magnetowiderstandsmessungen inelastische Streuzeiten und Phasenkohärenzlängen berechnen. Für den Fall dreidimensionaler Systeme lautet dabei die Gleichung

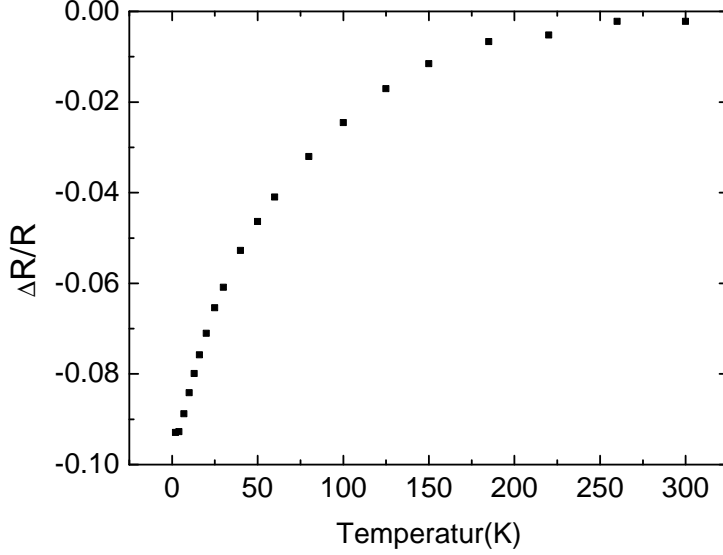


Abbildung 5.10: Magnetowiderstand von ITO-Nanopartikel-Schichten bei $B = 12$ T und Temperaturen von 2 K bis 300 K

chung [Kawabata1980]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\alpha\rho\frac{e^2}{2\pi^2\hbar}\sqrt{\frac{eB}{\hbar}}F(x), \quad (5.6)$$

wobei α ein Koeffizient zwischen 0 und 1 und $F(x)$ die Hurwitzsche Zeta-Funktion ist. Bei nanogranularen Systemen tritt dabei die Schwierigkeit auf, dass der Widerstand innerhalb der Partikel sich sehr stark vom makroskopischen Widerstand unterscheidet (siehe Kap. 4.1.3). Außerdem ist der temperaturabhängige Verlauf des spezifischen Widerstandes des nanogranularen ITO (Abbildung 5.11) deutlich anders (steigt bei niedrigen Temperaturen sehr stark an) als der von Volumen-ITO [Huang1987] oder auch der einzelner ITO-Nanodrähte [Chiquito2007]. Dies deutet darauf hin, dass das Verhältnis des Widerstandes einzelner Partikel und des makroskopischen Widerstandes temperaturabhängig ist, was die Auswertung zusätzlich erschwert.

Es konnte gezeigt werden, dass der Magnetowiderstand im nanogranularen ITO auf schwache Lokalisierung zurückzuführen ist. Des Weiteren konnte die Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes berechnet und mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Dabei wurde die Abhängigkeit $1/\tau_H \propto B^{1.6}$ gefunden. Erste Hinweise auf Sättigung des Magnetowiderstan-

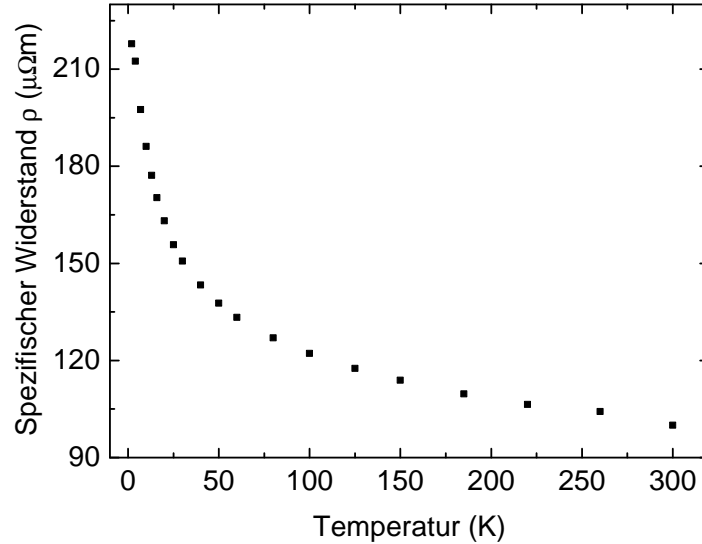


Abbildung 5.11: Spezifischer Widerstand der untersuchten ITO-Nanopartikel-Schicht bei Temperaturen von 2 K bis 300 K

des für sehr tiefe Temperaturen konnten gesehen werden.

5.3 Nanoporöse Goldschichten

Die in diesem Kapitel untersuchten Schichten aus nanoporösen Gold (NPG) wurden aus 100 nm dicken $\text{Au}_{35}\text{Ag}_{65}$ Folien durch Herausätzen des Silbers mit Hilfe von Salpetersäure (HNO_3) hergestellt. Das selektive Ätzen von Silber führt dazu, dass eine nanoporöse Goldfolie entsteht [Forty1979]. Abbildung 5.12 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen einer solchen nanoporösen Goldschicht mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 18 nm. Diese Folie wurde dann auf ein Glassubstrat gelegt und an Luft getrocknet. Danach wurde die Folie mechanisch in die Form einer Hallbar geschnitten. Anschließend wurde das Glassubstrat mit der Goldfolie darauf in einen Chip-carrier geklebt. Mit Hilfe von Bonddrähten wurde die Hallbar mit dem Chip-carrier kontaktiert. Da das nanoporöse Gold sehr empfindlich gegenüber mechanischer Belastung ist, wurden die Bonddrähte neben die Hallbar gesetzt und dann mit Hilfe einer Silberleitpaste mit der Hallbar verbunden.

Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der nanoporösen Goldschicht gemessen. Diese Messung wurde im Rah-

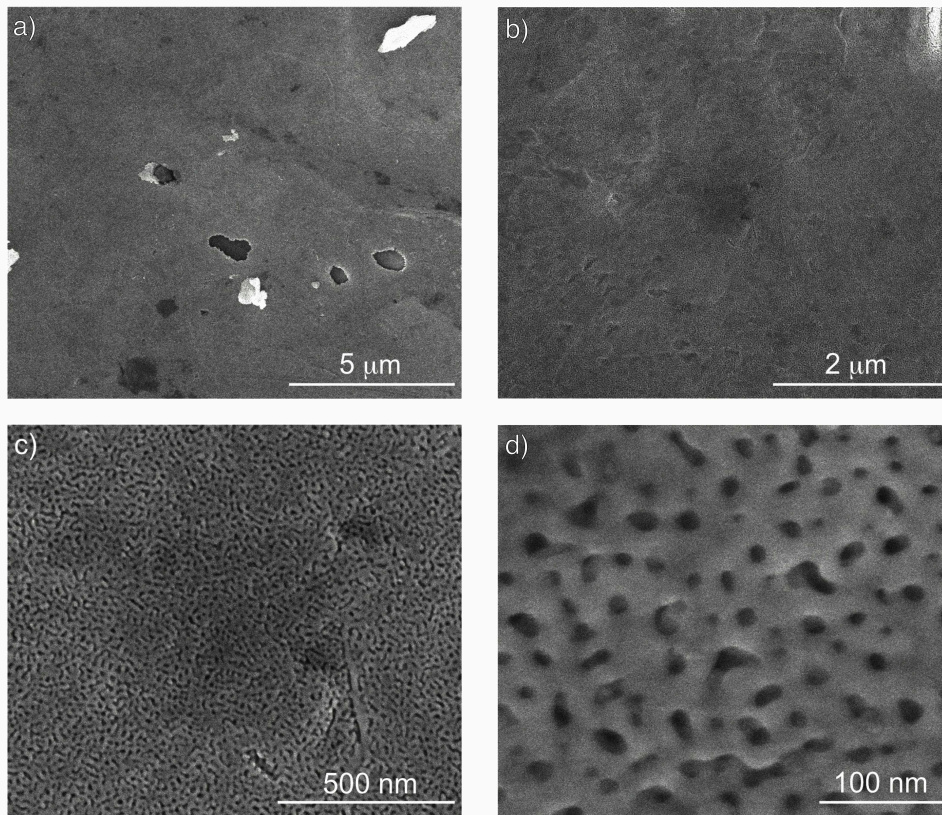


Abbildung 5.12: Nanoporöse Goldschicht: die Bilder a) bis d) zeigen die Struktur des nanoporösen Goldes. Von a) bis d) nimmt die Vergrößerung jeweils zu.

men einer Bachelorarbeit von J. Weißbon durchgeführt [Weißbon2010]. Die Ergebnisse zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den von Fujita *et al.* gefundenen Ergebnissen [Fujita2008]. Abb. 5.13 zeigt den spezifischen Widerstand von Goldschichten mit unterschiedlichen Porendurchmessern als Funktion der Temperatur. Der Restwiderstand von NPG bei ($T \rightarrow 0$ K) ist deutlich höher als der von Volumen-Gold. Dies kann man dadurch erklären, dass NPG im Vergleich zu Volumen-Gold eine viel größere Oberfläche im Verhältnis zum Volumen hat. An den Oberflächen können die Ladungsträger gestreut werden, was selbst bei sehr tiefen Temperaturen zu einem hohen Widerstand führt. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes lässt sich mit Hilfe des Drude-Modells erklären, indem man bei der Berechnung der Streuzeit der Elektronen sowohl die Streuung an Korngrenzen und der Oberfläche als auch die Elektron-Phonon-Streuung berücksichtigt [Mayadas1970]. Dadurch ergibt sich der Widerstand aus einem Restwiderstand bei $T = 0$ K, der auf Streuung an Korngrenzen und an der Oberfläche, und einem tem-

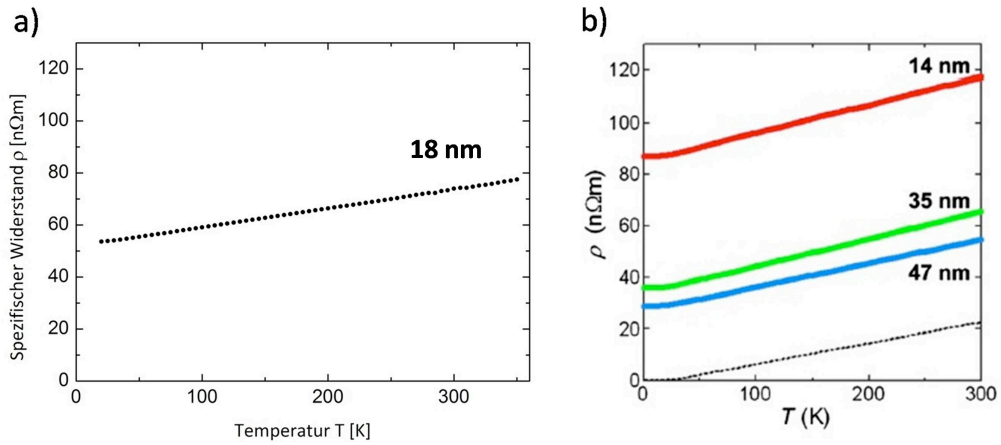


Abbildung 5.13: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes nanoporöser Goldschichten mit verschiedene Porendurchmessern. A) Porendurchmesser von 18 nm [Weißbon2010], b) Porendurchmesser von 14 nm (rot), 35 nm (grün), 47 nm (blau) [Fujita2008]. Die schwarze Kurve zeigt den spezifischen Widerstand von Volumen-Gold.

peraturabhängigen Anteil, der auf Elektron-Phonon-Streuung zurückgeführt werden kann. Ähnliche Widerstandsverläufe (sowohl qualitativ als auch quantitativ) wurden bei dünnen, nicht porösen Goldfolien mit Dicken zwischen 70 und 185 nm gefunden. Bei einem solchen System ist das Verhältnis von Oberfläche zum Volumen ebenfalls sehr groß und der Widerstand bei tiefen Temperaturen wird auch durch Streuung an den Oberflächen verursacht [Henriquez2010].

Für die Magnetowiderstandsmessungen wurde der in Kap. 5.1 beschriebene Messaufbau verwendet. Abbildung 5.14 zeigt den Magnetowiderstand der in Abb. 5.12 gezeigten nanoporösen Goldschicht für Magnetfelder bis zu 12 T und Temperaturen zwischen 2 K und 250 K. Man erkennt, dass im Gegensatz zu den Messungen an ITO-NP-Schichten der Magnetowiderstand $\Delta R/R$ für alle Magnetfelder und Temperaturen positiv ist. Des Weiteren sieht man, dass $\Delta R/R$ mit steigender Temperatur kleiner wird. Dies liegt an der starken Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes ($\Delta R/R(2\text{ K}) \approx 4 \cdot \Delta R/R(250\text{ K})$) und nicht an der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ($\rho(2\text{ K}) \approx 0,8 \cdot \rho(250\text{ K})$). Die Abhängigkeit des Magnetowiderstandes von der Temperatur ist so zu erwarten und kann folgendermaßen veranschaulicht werden. Bei tiefen Temperaturen und kleinen Defektdichten haben Elektronen sehr lange Streuzeiten. Bei angelegtem Magnetfeld werden die Elektronen auf Kreisbahnen gezwungen und können diese einige Ma-

le durchlaufen bis sie gestreut werden. Mit zunehmender Temperatur tritt verstärkt Streuung an Phononen auf, so dass die Elektronen nur noch Teile einer Kreisbahn durchlaufen. Dadurch nimmt der Magnetowiderstand mit steigender Temperatur ab.

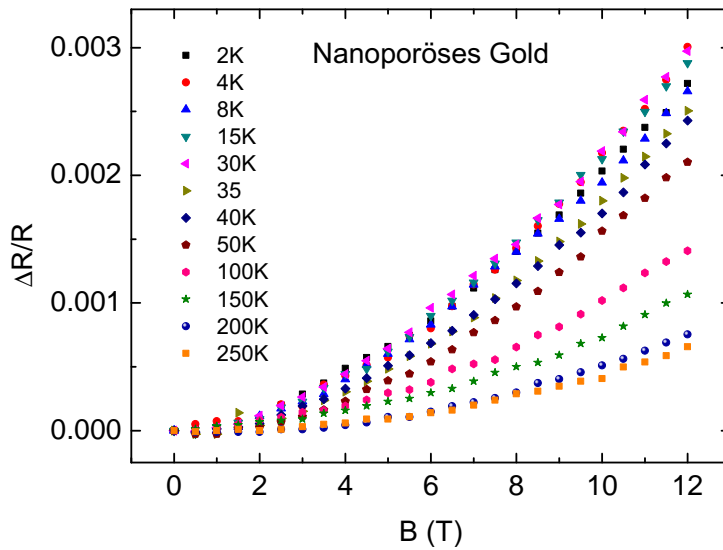


Abbildung 5.14: Magnetowiderstand der in Abb. 5.12 gezeigten nanoporösen Goldschicht bei Temperaturen zwischen 2 K und 250 K und Magnetfeldern bis zu 12 T.

Abbildung 5.15 zeigt die Temperaturabhängigkeit von $\Delta R/R$. Man erkennt, dass $\Delta R/R$ ab einer Temperatur von ca. 30 K kleiner wird, was darauf hindeutet, dass erst ab dieser Temperatur die Elektron-Phonon-Streuung einen entscheidenden Einfluß auf den Magnetowiderstand hat.

Um die Messergebnisse mit theoretischen Vorhersagen zu vergleichen, wurde die Magnetfeldabhängigkeit des Magnetowiderstandes berechnet. Dabei wurde das von Fuchs [Fuchs] aufgestellte und von Sondheimer erweiterte Modell benutzt [Sondheimer1952], das für die Beschreibung der Leitfähigkeit in dünnen Metallschichten hergeleitet wurde. Dieses Modell wurde gewählt, da es sehr gut den Einfluss auf die Leitfähigkeit beschreibt, der durch Streuung der Ladungsträger an Oberflächen verursacht wird. Die Poren innerhalb des Metalls kann man dabei als zusätzliche Oberflächen behandeln und bei der Wahl der Fitparameter berücksichtigen. Um die Leitfähigkeit zu berech-

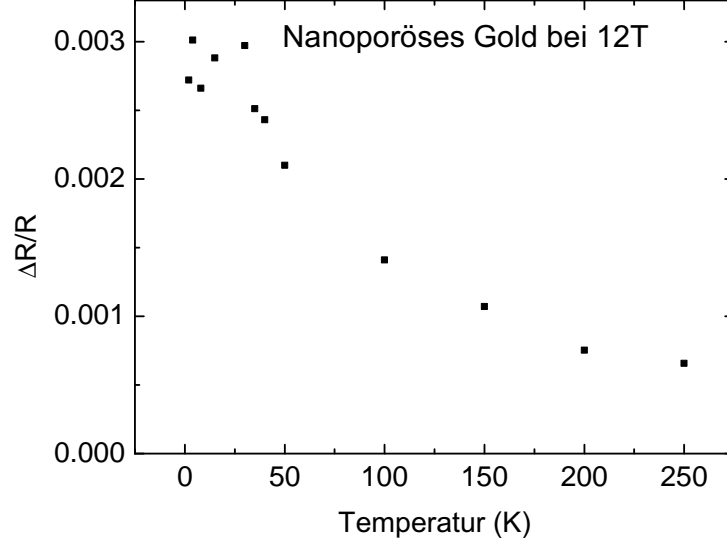


Abbildung 5.15: Magnetowiderstand einer nanoporösen Goldschicht bei $B = 12\text{T}$ für Temperaturen zwischen 2 K und 250 K.

nen, wird die Funktion $\psi(s)$ hergeleitet:

$$\frac{1}{\psi(s)} = \frac{1}{s} - \frac{3}{2s^2}(1-p) \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-st}}{1 - pe^{-st}} dt, \quad (5.7)$$

dabei ist p der Anteil der Elektronen, die elastisch an einer Grenzfläche gestreut werden. Für s gilt $s = \kappa + i\beta$ mit $\kappa = z/l$, $\beta = z/r_c$, z entspricht dem Abstand zwischen den Grenzflächen, l der mittleren freien Elektronenweglänge und r_c dem Zyklotronradius. Für die Berechnung des Zyklotronradius $r_c = mv_F/eB$ wird eine Fermigeschwindigkeit v_F von Gold von $1,39 \cdot 10^6 \text{m/s}$ angenommen [Arnold1975]. Der Magnetowiderstand kann nun mit Hilfe von

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\psi(s, B=0) \cdot \text{Re} \psi(s, B \neq 0)}{|\psi(s, B \neq 0)|^2} - 1 \quad (5.8)$$

berechnet werden [Munoz2006].

Abbildung 5.16 zeigt den Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Werten. Es wurden nur die Ergebnisse der Messung bei $T = 2\text{K}$ mit den berechneten Werten verglichen, da man bei dieser Temperatur davon ausgehen kann, dass die Phononen einen vernachlässigbaren Anteil an

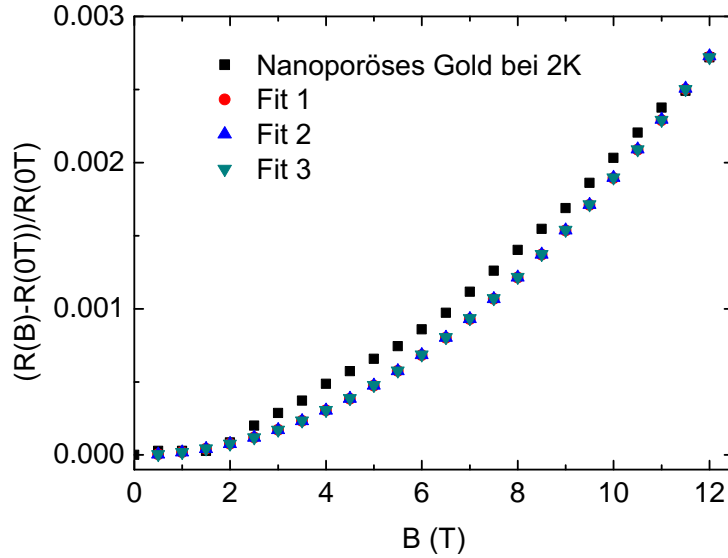


Abbildung 5.16: Magnetowiderstand einer nanoporösen Goldschicht bei $B = 12\text{T}$ für $T = 2\text{K}$. Für die berechneten Werte wurden folgende Fitparameter gewählt: Fit 1: $z = 18,0\text{ nm}$, $l = 47,7\text{ nm}$, $p = 0,5$ Fit 2: $z = 18,0\text{ nm}$, $l = 43,1\text{ nm}$, $p = 0,35$ Fit 3: $z = 100,0\text{ nm}$, $l = 75,8\text{ nm}$, $p = 0,5$.

der Streuung der Elektronen haben. Man erkennt, dass die berechneten Werte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zeigen. Es wurde versucht weitere Theorien anzuwenden, die für dünne Metallschichten konzipiert wurden, wie z. B. von Calecki [Calecki1990], um eine noch bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Magnetowiderständen zu erhalten. Das Fuchs-Sondheimer-Modell zeigte jedoch, von allen vorhanden Theorien, die beste Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die berechneten Kurven $\Delta R(B)/R(B = 0)$ unterscheiden sich nur marginal untereinander. Bei der Berechnung dieser Kurven gab es drei Fitparameter: z , l und p . Für z gibt es zwei Größen die sinnvoll erscheinen: 100 nm - Dicke der nanoporösen Schicht und 18 nm - Porengröße. Ausgehend von diesen Größen für z wurden die anderen Parameter angepasst. Für $z = 100\text{ nm}$ erhält man $l \approx 75\text{ nm}$. Für $z = 18\text{ nm}$ ergibt sich $l \approx 45\text{ nm}$. Physikalisch erscheint ein l von 45 nm sinnvoller, da die Abstände zwischen den Poren im Bereich von $20\text{ - }50\text{ nm}$ liegen (siehe Abb. 5.12). Dies hieße, dass die Elektronen an den Poren gestreut werden. Der Anteil der elastisch gestreuten

Elektronen p liegt dabei im Bereich von 0,5.

Die Messungen zeigen, dass man nanoporöses Gold recht gut mit Hilfe des Fuchs-Sondheimer-Modells beschreiben kann. Daraus folgt, dass die elastische Streuung der Elektronen an Grenzflächen und Poren entscheidend für die Beschreibung des Magnetowiderstandes ist. Des Weiteren zeigen die Rechnungen, dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen in etwa 2 - 2,5 Mal größer ist als der durchschnittliche Porendurchmesser.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden die elektronischen Eigenschaften halbleitender Nanopartikel untersucht.

Es wird die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Submonolage von Silizium-Nanopartikeln, die in eine Si_3N_4 -Matrix eingebettet sind, berechnet und mit experimentellen Daten von Cho *et al.* verglichen. Dabei wird untersucht, ob Quantisierungseffekte wie die Coulomb-Blockade auch in den U-I-Kennlinien eines Systems, das aus vielen Partikeln besteht, zu erwarten sind. Es zeigt sich, dass selbst in Systemen, die aus vielen Partikeln bestehen, Einzelpartikel-Quanteneffekte dann zu erwarten sind, wenn die Tunnelbarrieren, die die Partikel von den Metallelektroden trennen, mit den Partikelgrößen korreliert sind. Im vorliegenden Fall ist der Abstand der Vorder- und Rückelektrode konstant. Da die Partikel zwischen den Metallelektroden liegen, ist die Breite der Tunnelbarriere für große Partikel geringer als für kleine Partikel. Da die Stärke des Stromflusses über die Partikel maßgeblich von der Breite der Tunnelbarriere (Dicke des Dielektrikums) bestimmt wird, findet der Stromfluss hauptsächlich über die großen Partikel statt. Dies bewirkt, dass die Strom-Spannungs-Charakteristik von Einzelpartikeleffekten der größten, im System vorkommenden, Partikel geprägt ist.

Mit Hilfe von Reflexionsmessungen werden Silizium- und Germanium-Nanopartikel, die zu Presslingen kompaktiert wurden, untersucht. Dabei geht es darum die Ladungsträgerdichte in den Partikel zu bestimmen und zu untersuchen, wie sich die Core-Shell-Struktur der Partikel (Ge/Si-Kern und eine Hülle aus Germaniumoxid bzw. Siliziumoxid) auf die Messungen auswirkt. Die Ladungsträgerdichte wird aus der energetischen Lage der Plasmafrequenz bestimmt. Für Silizium-Nanopartikel erweist es sich als nicht möglich die Plasmakante eindeutig zu identifizieren, da sich im gleichen energetischen Bereich etliche Absorptionsbanden befinden, die auf Schwingungsmoden von SiO_2 zurückzuführen sind. Für Germanium-Nanopartikel findet man Ladungsträgerdichten im Bereich einiger 10^{18} cm^{-3} . Diese Ergebnisse sind jedoch mit einem großen Fehler behaftet. Dotierte Partikel zeigen dabei höhere Ladungsträgerdichten als undotierte Partikel. Die Differenz ist allerdings kleiner als erwartet, was durch die „self-purification“ erklärt werden kann. Magneto-Transport-Messungen sind an diesen Systemen jedoch nicht möglich, da die Partikel einen sehr hohen Widerstand haben (dieser wird durch die Oxidhülle verursacht). Der hohe Widerstand der Proben führt dazu, dass das Verhältnis der zu erwartenden Hallspannung und der Längsspannung so klein ist, dass die Hallspannung messtechnisch nicht mehr aufgelöst werden kann. Der hohe Widerstand ist auch ein Hinderungsgrund für den Einsatz solcher Nanopartikel in elektronischen Bauelementen. Ohne

eine Funktionalisierung der Partikel, die die Oxidation verhindert, sind die Einsatzmöglichkeiten dieser Partikel auf Bauteile eingeschränkt, bei denen die extrem niedrige Leitfähigkeit der Partikel keine Rolle spielt (z. B. als Emitter-Material in Elektrolumineszenzbauteilen [Theis2010]).

Mit optischer Spektroskopie und Magneto-Transport-Messungen werden dünne Schichten aus zum Teil versinterten Indiumzinnoxid-Nanopartikeln (ITO-Nanopartikeln) untersucht. In optischer Spektroskopie wird die Dielektrizitätsfunktion der Partikel im Hochfrequenzbereich bestimmt. Dabei wird die Porosität der Schichten berücksichtigt, indem eine effektive Medium Theorie für die Berechnungen herangezogen wird. Auf diese Weise lassen sich Reflexions- und Transmissionsspektren berechnen und mit Fitparametern (Plasmafrequenz und Streuzeit der Ladungsträger) an die Messergebnisse anpassen. Aus den Fitparametern kann man die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit innerhalb der Partikel bestimmen. Die Leitfähigkeit der ITO-Nanopartikel-Schichten ist aufgrund der Granularität und der Strukturgrößen im Bereich einiger Nanometer um einen Faktor von etwa 100 niedriger als die Leitfähigkeit innerhalb der Nanopartikel. Damit erfüllen diese Schichten die, von Kharitonov und Efetov für ihr Modell vorausgesetzten, Eigenschaften nonogranularer metallischer Schichten. Mit Hilfe von Magneto-Transport-Messungen ist es möglich die Hall-Spannung und die makroskopische Leitfähigkeit zu bestimmen. Die Vorhersage der Theorie, dass die klassischen Hall-Formeln, unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors, auf nanogranulare Systeme anwendbar sind, wird von den Messungen bestätigt. Da die Kombination aus optischer Spektroskopie und Magneto-Transport-Messungen sowohl die Untersuchung elektronischer Eigenschaften einzelner Nanopartikel als auch makroskopischer Eigenschaften nanogranularer Systeme ermöglicht, ist sie ideal für die Charakterisierung solcher Systeme geeignet. Um zukünftig die theoretischen Vorhersagen genauer mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, müssen die Magneto-Transport-Messungen modifiziert werden. Bei Umgebungsbedingungen zeigen die ITO-Partikel-Schichten Alterungserscheinungen (die Leitfähigkeit ist instabil und sinkt mit der Zeit), die auf die Adsorption von Sauerstoff zurückzuführen sind. Dieser Prozess scheint reversibel zu sein. Stabile Werte für die Leitfähigkeit stellen sich aber erst nach mindestens 6 Wochen Verweilzeit in einer evakuierten Probenkammer. Daher sollten sich die Proben während der Magneto-Transport-Messungen im Vakuum befinden.

Schichten aus ITO-Nanopartikeln haben zudem die Eigenschaft, dass sobald ein Magnetfeld senkrecht zur Stromrichtung angelegt wird, sich deren spezifischer Widerstand verringert. Man spricht vom negativen transversalen Magnetowiderstand. Die Messergebnisse werden mit der Theorie der schwachen Lokalisierung in granularen Systemen erklärt. Die Messergebnisse zeigen

eine gute qualitative Übereinstimmung mit der Theorie. Die Dephasierungszeit τ_H aufgrund des Magnetfeldes zeigt eine leichte Abweichung von der theoretisch vorhergesagten Magnetfeld-Abhängigkeit (Experiment: $1/\tau_H \propto H^{1,6}$, Theorie: $1/\tau_H \propto H^2$). Um die Werte der unterschiedlichen Anteile der Dephasierungszeit und die elastischen und inelastischen Streulängen exakt zu bestimmen, muss die Theorie erweitert werden. Dies soll zukünftig in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolf geschehen.

Ergänzend zu diesen Messungen wird nanoporöses Gold (NPG) untersucht. Das NPG zeigt auch einen Magnetowiderstand, dieser ist jedoch positiv (der Widerstand steigt mit zunehmendem Magnetfeld). Die Ergebnisse lassen sich gut mit der Fuchs-Sondheimer-Theorie erklären, obwohl diese für dünne nicht poröse Metallschichten aufgestellt wurde. Es kann die Magnetfeldabhängigkeit und die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger ermittelt werden, jedoch sind die Ergebnisse nicht eindeutig (mehrere Lösungen sind möglich). Um die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erhöhen, muss untersucht werden, inwieweit die Theorie ergänzt werden muss, um die Porosität des Probenmaterials zu beschreiben. Eine genauere Kenntnis der Eigenschaften solcher nanoporöser Systeme wäre auch im Hinblick auf andere Forschungsfelder wichtig. Zum Beispiel ist bekannt, dass raue Metallsubstrate die Photolumineszenz halbleitender Nanopartikel steigern und stabilisieren können. Nanoporöses Gold könnte dabei zum Einsatz kommen und helfen die Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhöhen.

7 Anhang

7.1 Eigene Veröffentlichungen

- B. Sahoo, W. A. Adeagbo, F. Stromberg, W. Keune, E. Schuster, R. Peters, P. Entel, S. Lüttjohann, A. Gondorf, W. Sturhahn, J. Zhao, T. S. Tellner, and E. E. Alp, Electronic transport and atomic vibrational properties of semiconducting $\text{Mg}_2^{119}\text{Sn}$ thin film, *Phase Transitions* **79**, 839 (2006).
- C. Meier, A. Gondorf, S. Lüttjohann, A. Lorke, H. Wiggers, Silicon nanoparticles: Absorption, emission and the nature of the electronic bandgap, *J. Appl. Phys.* **101**, 103112 (2007).
- R. Djenadic, S.R. Chowdhury, M. Spasova, A. Gondorf, E. Akyildiz, M. Winterer, Influence of time-temperature profile on powder characteristics of nanocrystalline anatase (TiO_2) produced by chemical vapor synthesis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1056** (2008) 1056-HH08-07
- A. Gondorf, M. Geller, J. Weißbon, M. Inhester, A. Prodi-Schwab, D. Adam, A. Lorke, Mobility and carrier density in nanoporous indium tin oxide films, *Phys. Rev. B* **83**, 212201 (2011).

7.2 Literaturverzeichnis

Literatur

- [Anderson1958] P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [Anderson2002] Anderson, M. L.; Stroud, R. M.; Rolison, D. R. Nano Lett., **2**(3), 235, (2002).
- [Antoniak2009] C. Antoniak, M. Spasova, A. Trunova, K. Fauth, M. Farle, H. Wende, J. Phys.: Conf. Ser. **190**, 012118 (2009).
- [Arnold1975] G. W. Arnold, J. Appl. Phys. **46**, 4466 (1975).
- [Artacho1997] E. Artacho, F. Yndurain, B. Pajot, R. Ramirez, C. P. Herrero, L. I. Khirunen, K. M. Itoh, E. E. Haller, Phys. Rev. B **56**, 3820 (1997).
- [Banin1999] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz, O. Millo, Nature **400**, 542 (1999).
- [Belitz1995] D. Belitz, M. N. Wybourne, Phys. Rev. B **5**, 1689 (1995).
- [Bergmann1982] G. Bergmann, Phys. Rev. Lett. **48**, 1046 (1982).
- [Bergmann1984] G. Bergmann, Phys. Rep. **107**, 1 (1984).
- [Boero2005] G. Boero, I. Utke, T. Bret, N. Quack, M. Todorova, S. Mouaziz, P. Kejlik, J. Brugger, R. S. Popovic, P. Hoffmann, Appl. Phys. Lett. **86**, 042503 (2005).
- [Born1959] M. Born, E. Wolf, Principles of Optics, (Cambridge University Press, 1959).
- [Bosomworth1957] D. R. Bosomworth, W. Hayes, A. R. L. Spray, G. D. Watkins, Proc. R. Soc. A **317**, 133 (1970).
- [Brodsky1977] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, Phys. Rev. B **17**, 3556 (1977).
- [Bruggeman1935] D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig) **24**, 636 (1935).
- [Calecki1990] D. Calecki, Phys. Rev. B **42**, 6906 (1990).
- [Chakravarty1986] S. Chakravarty, A. Schmid, Phys. Rep. **140**, 194 (1986).
- [Chiquito2007] A. J. Chiquito, A. J. C. Lanfredi, R. F. M. de Oliveira, L. P. Pozzi, E. R. Leite, Nano Lett. **7**, 1439 (2007).

- [Cho2006] C. H. Cho, B. H. Kim, S. J. Park, Appl. Phys. Lett. **89**, 13116 (2006).
- [Clanget1973] R. Clanget, Appl. Phys. **2**, 247 (1973).
- [Cohen1958] A. J. Cohen, H. L. Smith, J. Phys. Chem. Solids **7**, 301 (1958).
- [Czycholl2008] G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik, Springer Verlag (2008).
- [Dalpian2006] G. M. Dalpian, J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. **96**, 226802 (2006).
- [Delerue1993] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, Phys. Rev. B **48**, 11024 (1993).
- [Ederth2003] J. Ederth, P. Jonsson, G.A. Niklasson, A. Hoel, A. Hultaker, P. Heszler, A. Hultaker, C. G. Granqvist, A. R. van Doorn, M. Jongerius, D. Burgard, Phys. Rev. B **68**, 155410 (2003).
- [Ellingson2005] R. J. Ellingson, —. Matthew, C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, Nano Letters **5**, 865 (2005).
- [Ferry1997] D. K. Ferry and S. M. Goodnick, Transport in Nanostructures, Cambridge University Press (1997).
- [Forty1979] A. J. Forty, Nature (London) **282**, 597 (1979).
- [Frank1976] G. Frank, L. Brock, H.D. Bausen, J. Cryst. Growth **36** 179 (1976).
- [Frank1979] G. Frank, H. Köstlin, A. Rabenau, Phys. Stat. Solidi A **52** 231 (1979).
- [Freund1985] P.L. Freund, M. Spiro, J. Phys. Chem., **89**, 1074, (1985).
- [Fuchs] K. Fuchs, Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 100 (1938).
- [Fujita2008] T. Fujita, H. Okada, K. Koyama, K. Watanabe, S. Maekawa, M. W. Chen, Phys. Rev. Lett. **101**, 166601 (2008).
- [Fujiwara2005] H. Fujiwara and M. Kondo, Phys. Rev. B **71**, 075109 (2005).
- [Furukawa1988] S. Furukawa, T. Miyasato, Phys. Rev. B **38**, 5726(1988).

- [Gershenson1999] M. E. Gershenson Ann. Phys. , Berlin **8** 559 (1999).
- [Golubev2006] D. S. Golubev, A. D. Zaikin, Phys. Rev. B **74**, 245329 (2006).
- [Golubev2008] D. S. Golubev, A. D. Zaikin, New J. Phys. **10**, 063027 (2008).
- [Gonzalez2004] G. B. Gonzalez, T. O. Mason, J. P. Quintana, O. Warschkow, D. E. Ellis, J. H. Hwang, J. P. Hodges, J. D. Jorgensen, J. Appl. Phys. **96**, 3912 (2004).
- [Grabert1992] H. Grabert, M. H. Devoret, Single Charge Tunneling, Plenum Press (1992).
- [Granqvist1976] C.G. Granqvist, R. A. Buhrman , J. Appl. Phys. **47**, 2200 (1976).
- [GrossScript] R. Gross, A. Marx, Festkörperphysik (2004).
- [Hackens2005] B. Hackens, S. Faniel, C. Gustin, X. Wallart, S. Bollaert, A. Cappy, V. Bayot, Phys. Rev. Lett. **94** 146802 (2005).
- [Hamberg1986] I. Hamberg, C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. **60**, R123 (1986).
- [Henriquez2010] R. Henriquez, S. Cancino, A. Espinosa, M. Flores, T. Hoffmann, G. Kremer, J. G. Lisoni, L. Moraga, R. Morales, S. Oyarzun, M. A. Suarez, A. Zuniga, R. C. Munoz, Phys. Rev. B **82**, 113409 (2010).
- [Hershfield1993] S. Hershfield, J. H. Davies, P. Hyldgaard, C. J. Stanton, J. Wilkins, Phys. Rev. B **47**, 1967 (1993).
- [Huang1987] K. F. Huang, T. M. Uen, Y. S. Gou, C. R. Huang, Thin Solid Films **148**, 7 (1987).
- [Huibers1999] A. G. Huibers, J. A. Folk, S. R. Patel, C. M. Marcus, C. I. Duruöz, J. S. Harris, Phys. Rev. Lett. **83**, 5090 (1999).
- [Ibach2008] H. Ibach, H. Lüth, Festkörperphysik, Springer (2008).
- [Jensen1999] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G.C. Schatz, J. Cluster Sci., **10**, 295, (1999).
- [Joshi2003] R. K. Joshi, K.H. Sehgal, Nanotechnology **14**, 592 (2003).
- [Kawabata1980] A. Kawabata, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 628 (1980).
- [Keithley1998] Keithley Instruments Inc., Low Level Measurements 5th edition (1998).

- [Kelly2003] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, J. Phys. Chem. B, **107**, 668 (2003).
- [Kharitonov2008] M. Y. Kharitonov, K. B. Efetov, Phys. Rev. B **77** 045116 (2008).
- [Kinemuchi2010] Y. Kinemuchi, H. Nakano, M. Mikami, K. Kobayashi, K. Watari, Y. Hotta, J. Appl. Phys. **108**, 053721 (2010).
- [Legendijk2009] A. Legendijk, B. van Tiggelen, D. S. Wiersma, Phys. Today **62**, 24 (2009).
- [Kohler1938] M. Kohler, Ann. Physik **32**, 211 (1938).
- [Lany2007] S. Lany, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **98**, 045501 (2007).
- [Ledoux2002] G. Ledoux, J. Gong, H. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud, Appl. Phys. Lett. **80**, 4834 (2002).
- [Leonard1994] D. Leonard, K. Pond, P.M. Petroff, Phys. Rev. B, **50**, 11687 (1994).
- [Li2000] Y. Li, X. M. Hong, D. M. Collard, M.A. El-Sayed, Org. Lett. **2**(15), 2385, (2000).
- [Li2002] Y. Li, P. Xiong, S. von Molnar, S. Wirth, Y. Ohno, H. Ohno, Appl. Phys. Lett. **80** 4644 (2002).
- [Lin2002] J. J. Lin, J. P. Bird, J. Phys.: Condens. Matter, **14** R501 (2002).
- [LorkeSkript] A. Lorke, Skript Struktur der Materie.
- [Liu2008] X. D. Liu, E. Y. Jiang, D. X. Zhang, J. Appl. Phys. **104**, 073711 (2008).
- [Manivasakan2011] P. Manivasakan, V. Rajendran, P. R. Rauta, B. B. Sahu, B. K. Panda, J. Am. Ceram. Soc. no. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04277.x (2011).
- [Mayadas1970] A. F. Mayadas, M. Schatzkes, Phys. Rev. B **1**, 1382 (1970).
- [Meier2007] C. Meier, A. Gondorf, S. Lüttjohann, A. Lorke, J. Appl. Phys. **101**, 103112 (2007).
- [Mie1908] G. Mie, Ann. Phys., **25**, 377, (1908).

- [Milekhin1999] A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, D. R. T. Zahn, *Semicond. Sci. Technol. B*, **17**, 1733 (1999).
- [Minami2008] T. Minami, *Thin Solid Films* **516**, 5822 (2008).
- [Miyata2008] T. Miyata, Y. Ohtani, T. Kuboi, T. Minami, *Thin Solid Films* **516**, 1354 (2008).
- [Mott1974] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (Taylor & Francis, Ltd., London, 1974).
- [Munoz2006] R. C. Munoz, R. Henríquez, J. P. García, A. M. Moncada, A. Espinosa, M. Robles, G. Kremer, L. Moraga, S. Cancino, J. R. Morales, A. Ramírez, S. Oyarzun, M. A. Suarez, D. Chen, E. Zumelzu, C. Lizama, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3401 (2006).
- [Nakajima2001] A. Nakajima, T. Yoshimoto, T. Kidera, S. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 665 (2001).
- [Narayanan2005] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12663 (2005).
- [Nelles2007] J. Nelles, D. Sendor, A. Ebbers, F. M. Petrat, H. Wiggers, C. Schulz, U. Simon, *Colloid Polym. Sci.* **285**, 729 (2007).
- [Niquet2001] Y. M. Niquet, C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, *Phys. Rev. B* **64**, 113305 (2001).
- [Osovsky2009] R. Osovsky, D. Cheskis, V. Kloper, A. Sashchiuk, M. Kroner, E. Lifshitz, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 197401 (2009).
- [Pankhurst2003] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R167, (2003).
- [Park2007] J. H. Park, S. C. Lee, P. K. Song, *Met. Mater. Int.* **13**, 475 (2007).
- [Pivin1999] D. P. Pivin, A. Andresen, J. P. Bird, D. K. Ferry, *Phys. Rev. Lett.* **82** 4687 (1999).
- [Rammer1986] J. Rammer, A. Schmid, *Phys. Rev. B* **34**1352 (1986).
- [Schäffler1997] F. Schäffler, *Semicon. Sci Technol.* **12** 1515 (1997).
- [Shiraishi1999] Y. Shiraishi, N. Toshima, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **141**, 187 (1999).

- [Sondheimer1952] E. H. Sondheimer, Adv. Phys **1**, 1 (1952).
- [Sperling2008] R. A. Sperling, Dissertation (2008).
- [Spitzer1957] W. G. Spitzer, H. Y. Fan, Phys. Rev. **106**, 882 (1957).
- [Steinhauser2007] J. Steinhauser, S. Fay, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif, Appl. Phys. Lett. **90**, 142107 (2007).
- [Takagahara1992] T. Takagahara, K. Takeda, Phys. Rev. B **46**, 15578 (1992).
- [Theis2010] J. Theis, M. Geller, A. Lorke, H. Wiggers, A. Wieck, C. Meier, Nanotechnology **21**, 455201 (2010).
- [van der Pauw1958] L. J. van der Pauw, Philips Research Reports **13**, 1 (1958).
- [van Dijken2001] A. van Dijken, J. Makkinje, A. Meijerink **92**, 323 (2001).
- [Volintiru2008] I. Volintiru, M. Creatore, and M.C.M. van de Sanden, J. Appl. Phys. **103**, 033704 (2008).
- [Walsh2008] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Korber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. De Masi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egdell, Phys. Rev. Lett. **100**, 167402 (2008).
- [Weijtens1991] C. H. Weijtens, P. A. C. van Loon, Thin Solid Films **196**, 1 (1991).
- [Weißbon2010] J. Weißbon, Bachelorarbeit (2010).
- [Wilkins1989] R. Wilkins, E. Ben-Jacob, R. C. Jaklevic, Phys. Rev. Lett. **63**, 801 (1989).
- [Wolkin1999] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, Phys. Rev. Lett. **82**, 197 (1999).
- [Yeo2002] Y. C. Yeo, T. J. King, C. Hu, Appl. Phys. Lett. **81**, 2091 (2002).
- [Yoffe1993] A. D. Yoffe, Adv. Phys. **42**, 173 (1993).
- [Yoo2002] J.W. Yoo, D. Hathcock, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. A **106**(10), 2049 (2002).
- [Zhang2001] X. X. Zhang, C. Wan, H. Liu, Z. Q. Li, P. Sheng, J. J. Lin, Phys. Rev. Lett. **86** 5562 (2001).

7.3 Danksagung

- Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Axel Lorke, der es mir ermöglicht hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Durch seine exzellente fachliche Betreuung und sein großes Interesse an meiner Arbeit trug er maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.
- Dr. Martin Geller danke ich für die großartige Unterstützung. Durch seine Anregungen und sein experimentelles Geschick löste sich so manches Problem in Nichts auf.
- Bei Prof. Dr. Cedrik Meier bedanke ich mich für die vielen Anregungen und Hilfestellungen, die er mir am Anfang meiner Promotion gab.
- Bei Jens Theis möchte ich mich für die Hilfe bei vielen experimentellen Fragestellungen bedanken.
- Jaqueline Weißbon, deren Bachelorarbeit ich mit viel Freude betreut habe, danke ich für die Zusammenarbeit bei vielen Messungen.
- Herrn Prof. Dr. Markus Winterer danke für seinen großen Einsatz für alle Kollegiaten des Graduiertenkollegs Nanotronics.
- Martina Inhester, Anna Prodi-Schwab und Dr. Dieter Adam danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit beim ITO-Nanopartikel-Projekt.
- Bei Herrn Dr. Wiggers bedanke ich mich für die Herstellung der Silizium- und Germanium-Nanopartikel.
- Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lorke für die Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.